Zur Kenntnis der isomeren Campherylharnstoffe

und über

α-Camphylharnstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

UNIVERSITAT ZÜRICH

von

Hans Eduard Fierz
diplomierter Chemiker aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. WERNER

· Zürich, Druck von ·
Schulthess & Co., 1905



Zur Kenntnis der isomeren Campherylharnstoffe und über α-Camphylharnstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

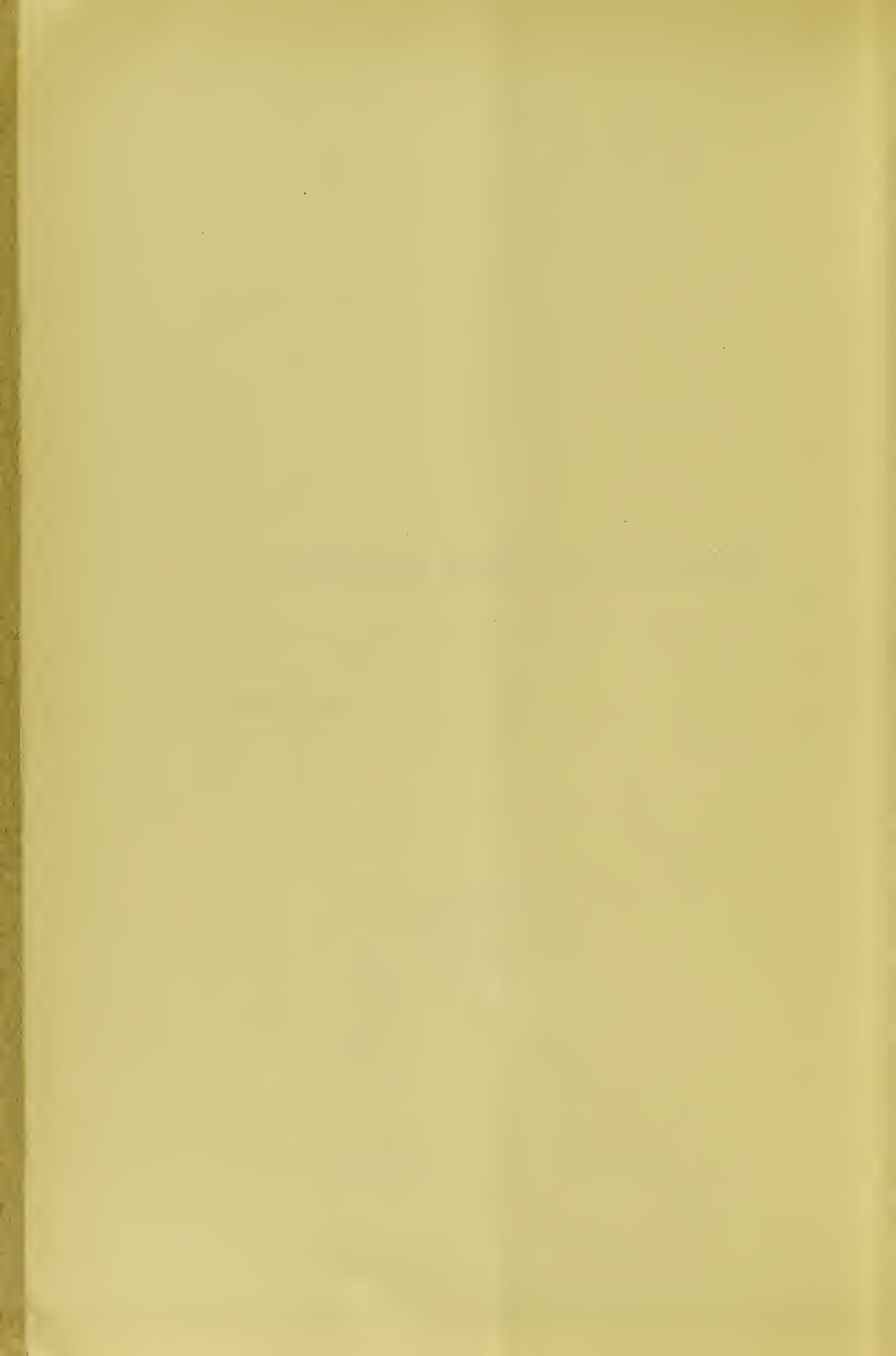
Hans Eduard Fierz
diplomierter Chemiker aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. WERNER

· Zürich, Druck von ·
Schulthess & Co., 1905

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Der Verfasser.

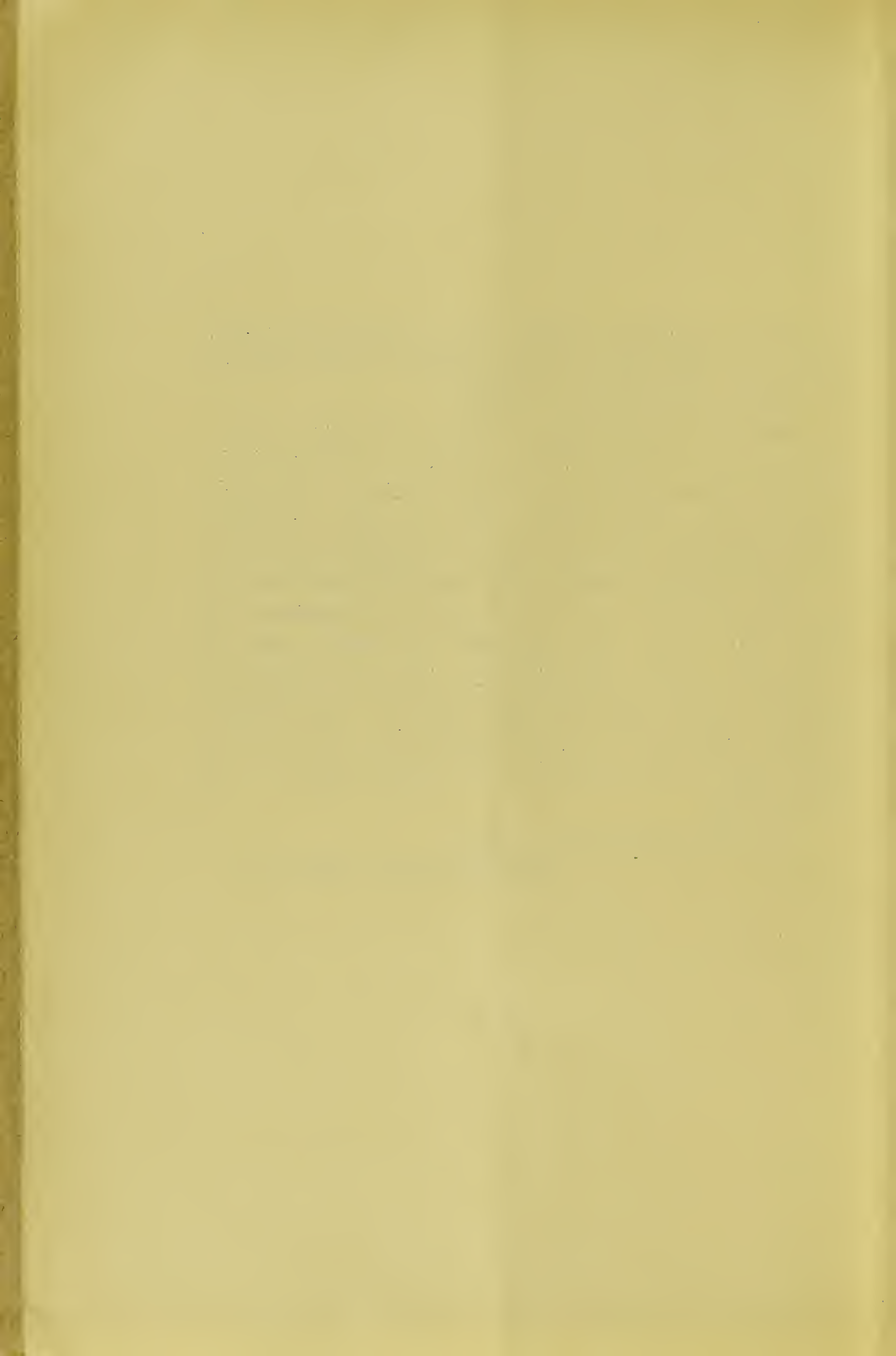


Nach 3 $^1/_2$ jährigem Studium an der chemisch-technischen Schule des eidgenössischen Polytechnikums erwarb ich mir das Diplom als technischer Chemiker.

Durch die Vermittlung von Horace T. Brown, F. R. S., und Prof. A. W. Tilden, F. R. S., erlangte ich den Zutritt in das Laboratorium des Royal College of Science. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Mr. H. T. Brown und Prof. A. W. Tilden für ihre grosse Liebenswürdigkeit zu danken.

Die vorliegende Arbeit wurde auf die Veranlassung von Dr. M. O. Forster, F. R. S., am hiesigen Laboratorium vom April 1904 bis Juni 1905 ausgeführt. Ich möchte ihm im besonderen meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aussprechen für das grosse Interesse, welches er mir stets bewiesen, sowie auch für seinen Beistand, den er mir im Verlaufe meiner Arbeit jederzeit in so reichem Masse zu teil werden liess.

Juni 1905, Royal College of Science,
South Kensington, London S. W.



Theoretischer Teil.

Camphery1carbamid und Camphery1-ψ-carbamid.

Wenn Aminocampher und Kaliumcyanat in verdünnt salzsaurer Lösung aufeinander einwirken, so scheidet sich der gebildete Harnstoff in kurzer Zeit in langen Nadeln aus, die bei 169° schmelzen. Dieser Campherylharnstoff wurde zuerst von Rupe [1] beschrieben, und u. a. auch der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen, wobei eine bei 77° schmelzende, aus indifferenten Lösungsmitteln in Nadeln kristallisierende Verbindung erhalten wurde. Rupe scheint die Verbindung nicht weiter untersucht zu haben, da er nicht einmal eine Analyse veröffentlichte.

Es erschien nun sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper das unbekannte Campherylisocyanat darstellte, da es Forster und Attwell [2] gelungen war, aus Bornylcarbamid durch Einwirkung von salpetriger Säure das Bornylcarbimid $C_{10}H_{17} \cdot N : C : O$ zu erhalten.

Die Wiederholung der Rupeschen Experimente bestätigte diese Vermutung und es zeigte sich, dass eine geringe Modifikation seiner Arbeitsweise zu einer isomeren Verbindung des Campherylharnstoffes führt, die bei 194° schmilzt und die ich als Camphery1-ψ-harnstoff bezeichne. Die neue Ver-

---

[1] Ber. 1894, **28**, 778.
[2] Trans. of the Chem. Soc. 1904, **85**, 1188.

bindung unterscheidet sich von der bei 169° schmelzenden in erster Linie durch die Fähigkeit, mit salpetriger Säure eine richtige Nitrosoverbindung zu liefern.

Daneben ist sie aber dem andern Körper in den sonstigen chemischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Da der Campherylharnstoff, F. P. 169°, sich wie Bornylcarbamid verhält und mit salpetriger Säure ein Isocyanat bildet, so betrachte ich die Verbindung als den normalen Campherylharnstoff, dem folgende Konstitution zukommt:

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

Für die isomere Verbindung ist es nicht leicht, eine Entscheidung zu treffen, und zahlreiche Formeln müssen in Betracht gezogen werden. In erster Linie ist Cis-Trans-Isomerie ins Auge zu fassen, da ja Forster[1] für Bornylamin gezeigt hat, dass zwei Formen auftreten, die im gleichen Verhältnisse stehen wie die verschiedenen Hydrophtalsäuren.

Die beiden isomeren Campherylharnstoffe müssten demnach wie folgt formuliert werden:

I.

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C \cdots H \quad (\diagup NH \cdot CO \cdot NH_2) \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

II.

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C \cdots NH \cdot CO \cdot NH_2 \quad (\diagup H) \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

Diese Vermutung, die hauptsächlich aus dem Grunde auftauchte, weil Rupe den Isonitrosocampher mit Zinkstaub und Essigsäure reduzierte, während dem ich mit Zink und Natronlauge arbeitete, wurde aber sofort durch das Experiment widerlegt. Es galt demnach den Beweis zu erbringen, dass die erhaltenen Aminocampher identisch waren und sich nicht wie Bornyl- und Neobornylamin verhielten.

[1] Trans. of the Chem. Soc. 1898, **80**, 386.

Gleiche Mengen von Isonitrosocampher wurden das eine Mal mit Zinkstaub und Essigsäure, das andere Mal mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert. Aus diesen Aminocamphern stellte ich genau nach Rupes Angaben das Campherylcarbamid dar. Die erhaltenen Produkte waren identisch.

Daraus folgt, dass der Grund der Isomerie in der ortho-Ketongruppe liegen muss, und es galt, die richtige Formel zu wählen. Diese sind:

I. $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; I a. $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C(OH) : NH$;
I b. $C_{10}H_{15}O \cdot N : C(OH) \cdot NH_2$.

Diese drei Formen sind tautomer und fallen daher für den Campheryl-ψ-harnstoff ausser Betracht; sie kommen der Rupeschen Verbindung zu.

II. $$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - NH \\ \mid \\ C(OH) - NH \end{array}\right\rangle CO$$

II a. $$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot NH \\ \mid \\ C(OH) \cdot N \end{array}\right\rangle C \cdot OH$$

III. $$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - NH \\ \mid \\ C(OH) - O \end{array}\right\rangle C : NH$$

III a. $$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \\ \mid \\ C(OH) - O \end{array}\right\rangle C(NH_2)$$

II, II a und III, III a sind tautomere Formen, und eine der Formeln, II, II a oder III, III a muss dem Campheryl-ψ-carbamid zukommen.

III, III a wurde von verschiedenen Forschern [1] für Pseudoharnstoffe angewendet, stehen hier aber nicht mit den chemischen Eigenschaften des Campheryl-ψ-carbamides im Einklang, besonders weil der Körper keine starke Base ist, und weil ihn Alkalien nicht angreifen.

Es folgt aus diesen Überlegungen, dass III, III a zu verwerfen ist. Vollständige Sicherheit erhält man jedoch durch folgende, hier nur kurz anzugebende Tatsachen, die an ihrem Orte eingehender besprochen werden sollen.

---

[1] Ber. 1889, **22**, 2990; 1890, **23**, 966; 1895, **28**, 2929.

1. Verdünnte Alkalien bilden aus dem normalen Körper die Pseudoverbindung, und

2. Verdünnte Säuren verwandeln den Pseudokörper in die normale Verbindung zurück.

3. Konzentrierte Schwefelsäure dehydriert beide Verbindungen, unter Bildung des Campherylimidazolones[1]. Formel III, III a lassen keinen leichten Wasserentzug erwarten.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-NH\\ |\\ C==N\end{array}\right\rangle CO$$

4. Hydroxylaminacetat bildet mit beiden Körpern das gleiche Oxim:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2\\ |\\ C : NOH\end{array}\right.$$

Dieses Oxim wurde von Lapworth[2] und Harvey aus Aminocampheroxim und Cyansäure erhalten, wodurch seine Konstitution bewiesen ist.

Das Oxim gibt mit salpetriger Säure sofort das Camphérylisocyanat. Daraus folgt, dass mit Eliminierung der CO-Gruppe der Pseudoharnstoff in den normalen Körper übergeführt wird, da mit dem Verschwinden der Ketongruppe auch die Fähigkeit eine Nitrosoverbindung zu bilden, aufhört.

5. Bei verschiedenen Reaktionen der Derivate des Campheryl-ψ-carbamides wird Cyansäure frei, so dass man annehmen muss, diese sei im Molekül vorbereitet und sozusagen zum Austritt bereit. Formel II, II a entspricht dieser Anforderung am besten.

6. Das Aminoderivat des Campheryl-ψ-carbamides bildet ein sehr beständiges inneres Anhydrid, dem folgende Formel

---

[1] Ber. 1894, **27**, 584; 1895, **28**, 778.

[2] Trans. of the Chem. Soc. 1902, **81**, 533.

zukommen muss, weil es nicht als Camphérylaminoimidazolon reagiert.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N \\ \;|\quad NH \quad \rangle CO \\ C - NH \end{array}\right.$$

Camphérylharnstoff.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 169^0$$

Wie erwähnt, stellte Rupe diese Verbindung zuerst dar, ohne jedoch das Produkt der Einwirkung salpetriger Säure näher zu untersuchen. Wird der normale Camphérylharnstoff mit salpetriger Säure behandelt, so entweicht stürmisch Stickstoff und der rein weisse Niederschlag besteht aus:

Camphérylisocyanat.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + HNO_2 \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N : C : O \\ | \\ CO \end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 77^0$$

Das Isocyanat bildet, aus verdünntem Alkohol rasch umkristallisiert, feine weisse Nadeln, die bei 77° ohne Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen äusserst durchdringenden, charakteristischen Geruch, genau wie Bornylisocyanat, aber verschieden von Phenylcarbimid.

Warmes Wasser zersetzt die Substanz nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}O \cdot N : C : O + H_2O = C_{10}H_{15}O \cdot NH_2 + CO_2$$

$$C_{10}H_{15}O \cdot NH_2 + C_{10}H_{15}O \cdot NCO = (C_{10}H_{15}O \cdot NH)_2CO$$

Es entsteht symmetrisches Dicamphérylcarbamid, F. P. 261°.

Organische Basen vereinigen sich mit dem Campherylisocyanat mit grosser Heftigkeit und Bildung von symmetrisch disubstituierten Harnstoffen. Bei Anilin und Phenylhydrazin entstanden unter starker Erwärmung nicht kristallisierbare Schmieren. Es wurden das s.-Piperidylcampherylcarbamid:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot NH \cdot CO \cdot N : C_5H_{10} \\ | \\ CO\end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 186^0$$

und das s.-Bornyl-campherylcarbamid:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17} \\ | \\ CO\end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 305^0$$

erhalten.

Campherylcarbimid bildet mit Alkoholen substituierte Urethane und ist demnach reaktiver als Bornylcarbimid. In chemischer Beziehung liegt es zwischen Bornyl- und Phenylcarbimid.

Die erhaltenen Urethane sind das Aethylcampherylurethan:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 88^0$$

und das Methylcampherylurethan:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CO\end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 108^0 .$$

Campheryl-ψ-harnstoff (ψ-Carbamid).

Obschon beim Zusammenbringen von Aminocampher und Cyansäure in verdünnter Lösung der normale Campherylharnstoff entsteht, so verläuft die Reaktion doch ganz anders, wenn mit konzentrierten Lösungen gearbeitet wird. Wenn

eine konzentrierte salzsaure Lösung von Aminocampher und eine konzentrierte Kaliumcyanatlösung aufeinander einwirken, so entsteht ein nicht kristallisierendes Öl, welches schon von Rupe (l. c.) erwähnt wurde, welches aber, wie ich zufälligerweise fand, beim Behandeln mit kaustischem Alkali rasch erstarrt und aus Campheryl-ψ-harnstoff besteht:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - NH \\ | \\ C(OH) - NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 194^0$$

Aus Benzol umkristallisiert, erhält man lange, bei 184^0 konstant schmelzende Nadeln; aus Wasser bei 188^0 schmelzende Blättchen. Wird jedoch der Körper aus dem später zu beschreibenden essigsauren Campheryl-ψ-semicarbazid hergestellt, so schmilzt er bei 194^0. Dies deutet darauf hin, dass es trotz häufigen Umkristallisierens nicht gelingt, die letzten Spuren der normalen Verbindung zu entfernen. Die frischbereitete Nitrosoverbindung des bei 184^0 schmelzenden ψ-Carbamides gibt infolgedessen deutlich den Isocyanatgeruch, was zu dem Schlusse verleitete, dass die frische Nitrosoverbindung ein leicht zersetzliches Hydrat sei, welches beim Trocknen die Fähigkeit verliere, in das Isocyanat zu zerfallen. Die Nitrosoverbindung des bei 194^0 schmelzenden ψ-Carbamides ist aber ganz beständig.

Das nicht kristallisierende Öl scheint demnach ein Gemisch der normalen und der Pseudo-Verbindung zu sein. Diese Ansicht wird gestützt durch das Faktum, dass Alkalien die normale Verbindung in die Pseudo-Verbindung und Säuren die Pseudo-Verbindung in die normale zurückverwandeln. Dies erklärt auch, warum das Campheryl-ψ-carbamid mit essigsaurem Hydroxylamin das normale Oxim gibt.

Methylaminocampher gibt auch zwei isomere Carbamide, die ebenfalls durch Säuren und Alkalien ineinander übergeführt werden können. Beide Körper sind gänzlich indifferent

gegen salpetrige Säure und Hydroxylaminacetat und sind sich überhaupt sehr ähnlich. Schmelzpunkt und optisches Drehvermögen sind eigentlich die einzigen Unterscheidungsmerkmale. Der Methylaminocampherylharnstoff wurde von Duden und Pritzkow[1] zuerst erhalten. Sie geben den Schmelzpunkt zu 185⁰ an, während dem ich 189⁰ fand. Da dieser Harnstoff genau wie der Rupesche entsteht, muss ihm die normale Struktur zukommen:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. \qquad \text{F. P. } 189^0 \ (185^0)$$

Methylaminocampheryl-ψ-harnstoff entsteht genau wie das unmethylierte Produkt und deshalb dürfte die Formel folgende sein:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH{-}N(CH_3) \\ | \\ C(OH){-}NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 200^0$$

Camphery1nitroso-ψ-carbamid.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH{-}N \cdot (NO) \\ | \\ C(OH) \cdot NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 158^0$$

Entsteht beim Behandeln des Campheryl-ψ-carbamides mit salpetriger Säure und stellt aus Alkohol umkristallisiert schöne hellgelbe, grünlich schimmernde Nadeln dar, die sich bei 158⁰ zersetzen. Als Derivat des Campheryl-ψ-carbamides muss ihm obige Formel zukommen. Die Stellung der Nitrosogruppe ergibt sich aus der Indifferenz des Campherylmethylharnstoffes gegen salpetrige Säure.

Die Verbindung ist säurebeständig, zerfällt aber beim Behandeln mit kaltem Alkali, oder sogar verdünntem Am-

[1] Ber. 1899, **32**, 1542.

moniak, sofort unter Stickstoffentwicklung in Cyansäure und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, der in Nadeln kristallisiert, die bei 154° schmelzen. Die Verbindung scheint demnach identisch zu sein mit dem Schiffschen Oxycampher[1], erhalten aus Aminocampher und salpetriger Säure. Er löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren gefällt. Er ist dampfflüchtig und entfärbt Brom augenblicklich. Durch Oxydation konnte kein Campherchinon erhalten werden; demnach scheint der Campherring aufgespalten zu sein.

Die Konstitution des Körpers muss dahingestellt bleiben, da Materialmangel keine grösseren Experimente gestattete; dagegen wird im Laboratorium in South Kensington die Untersuchung über diesen Gegenstand fortgesetzt.

Campheryl-ψ-semicarbazid.

Wird die fein verteilte Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so geht sie rasch in Lösung, unter Bildung einer Aminoverbindung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\,.\,N(NO) \\ | \\ C(OH)-NH \end{array}\right\rangle CO + H_4 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\,.\,N\,.\,(NH_2) \\ | \\ C(OH)-NH \end{array}\right\rangle CO + H_2O$$

F. P. 193°

Da die Verbindung aus dem Camphery1nitroso-ψ-carbamid entsteht, so muss ihr obige Formel zukommen.

Das Campheryl-ψ-semicarbazid scheint das erste optisch aktive primäre Semicarbazid zu sein und daher geeignet, racemische Aldehyde und Ketone in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen. Bis vor kurzem war ein solches Mittel nicht vorhanden, und die Möglichkeit, Racemkörper in enantiomorphe Individuen zu spalten, beschränkte sich auf Säuren und Basen, deren Zerlegung von Pasteur schon lange gelehrt wurde. Ganz kürzlich, während dem diese Arbeit ausgeführt

---

[1] B. 1880, **13**, 1404.

wurde, beschrieben Neuberg und Federer [1] das asymmetrische Amylphenylhydrazin $C_2H_5 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot N : C_6H_5 \cdot NH_2$, das die Aufgabe der Spaltung von racemischen Aldehyden auch zu lösen scheint. Das Campheryl-ψ-semicarbazid ist vielleicht besser zugänglich, da Isonitrosocampher käuflich und von diesem aus das Nitrat des Campheryl-ψ-semicarbazides in guter Ausbeute erhältlich ist.

Campheryl-ψ-semicarbazid ist durchaus beständig. Es bildet eine Kupfernitratdoppelverbindung vom Typus

$$(X \cdot HNO_3)_2Cu(NO_3)_2$$

und ein sehr schönes beständiges Nitrat. Das Campheryl-ψ-semicarbazid ist eine schwache Base. Das Nitrat reagiert in wässeriger Lösung stark sauer. Das freie Semicarbazid ist leicht löslich in Wasser, so dass seine Isolierung etwelche Schwierigkeiten bereitete. Die Herstellung von Salzen aus der leicht erhältlichen Benzalverbindung geht leider nicht an, da konzentrierte Salzsäure die Substanz dehydriert und ein inneres Anhydrid bildet (s. Seite 11).

F e h l i n g s c h e L ö s u n g wirkt in der Kälte gar nicht ein, sofort aber beim Erwärmen, wobei Kupferoxydul ausfällt und S t i c k s t o f f und C a m p h e r entweichen. In der Lösung wurde sicher Cyansäure nachgewiesen. Diese bemerkenswerte Oxydation verläuft demnach nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N \cdot (NH_2) \\ | \\ C(OH) - NH \end{array}\right\rangle CO + O = H_2O + HN:CO + N_2 + C_{10}H_{16}O$$

Sie lässt sich in folgendem Formelbild versinnlichen:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N - CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N \\ \quad\;\; H_2O \\ C(OH) - NH \end{array}\right. = C_{10}H_{16}O + H_2O + N_2 + HN : CO$$

[1] Ber. 1905, **38**, 866.

Ammoniakalische Silberlösung reagiert unter Spiegelbildung genau gleich. Mercuriacetamid[1] oxydiert sofort unter Quecksilberabscheidung, aber ohne Cyansäure und Campher zu bilden.

Beim Erwärmen des Campheryl-ψ-semicarbazides, oder eines seiner Semicarbazone, mit konzentrierter Salzsäure, entsteht nicht wie beim gewöhnlichen Semicarbazid das Semicarbazidchlorhydrat, sondern ein äusserst beständiges inneres Anhydrid, für welches zwei Formeln möglich sind:

```
I.          CH  —  N          II.               NH2
           /|     /|                             ·
          / |    / |                       CH · N · CO
  C8H14 <   |  NH  |                      / |       |
          \ | /    |              C8H14 <   |       |
           \|/     |                      \ |       |
            C—NH—CO                        C =   = NH
```

Formel II stellt Camphery laminoimidazolon dar und sollte mit Aldehyden und Ketonen reagieren, da es noch immer ein primäres Semicarbazid ist. Dies ist bei dem Anhydride aber nicht der Fall. Alle Versuche, die Substanz zu benzoylieren und zu methylieren, schlugen fehl. Oxydationsmittel wirken nicht ein, und die Substanz sublimiert ohne Zersetzung. Daher betrachte ich sie als nach I zusammengesetzt.

Campheryl-ψ-semicarbazone.

Das Campheryl-ψ-semicarbazid reagiert mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung der entsprechenden Semicarbazone, verhält sich also wie ein richtiges Hydrazinderivat. Bei Formaldehyd gelang es trotz verschiedener Versuche nicht, ein Formalderivat zu erhalten[2].

Das Campheryl-ψ-semicarbazid vereinigt sich mit den meisten Aldehyden und Ketonen ohne Schwierigkeit. Bei

---

[1] Forster, Trans. of the Chem. So. 1898, **73**, 783.

[2] A. 1894, **283**, 1 ff. Thiele erwähnt kein Formaldehydderivat des Semicarbazides, so dass man annehmen muss, dass Semicarbazid ebenfalls keines bilde.

den substituierten Benzaldehyden erfolgt die Kondensation mit ganz erstaunlicher Leichtigkeit, sogar in mineralsaurer Lösung. Eine 0,5 $^0/_0$ Lösung des Campheryl-ψ-semicarbazides gibt mit Benzaldehyd bei kurzem Erwärmen sofort eine quantitative Fällung des ψ-Semicarbazones.

Obschon das optische Drehungsvermögen des Campheryl-ψ-semicarbazides nur + 8,6° ist, so sind die Semicarbazone dennoch durch eine ganz aussergewöhnliche optische Aktivität ausgezeichnet. Das $[\alpha]_D$ der Benzaldehydverbindung ist + 421° und dasjenige der Cinnamalverbindung sogar + 605°. Eine einzige Doppelbindung erhöht demnach das spezifische Drehvermögen um 184°. Da also der Zuwachs der Drehung in erster Linie durch den ungesättigten Charakter der Verbindung bedingt scheint, wenigstens in diesem speziellen Falle, so wurde die p. Benzochinonverbindung hergestellt, da man im Benzochinon nicht weniger als vier Doppelbindungen erkennen kann. Das Drehvermögen schnellte, wie erwartet, ganz enorm in die Höhe und erreichte $[\alpha]_D$ —1051°.

Der Einfluss der Doppelbindungen überwiegt demnach alle andern Einflüsse, was schon von andern Forschern wie Walden, Rupe u. a. betont wurde. Das $[\alpha]_D$ — 1051° ist die höchste beobachtete negative Drehung, da die höchste negative Zahl $[\alpha]_D$ — 500° war für uranylsaures, äpfelsaures Natrium; dagegen ist die höchste beobachtete Zahl $[\alpha]_D$ + 1135° für Parasantoninimid, welches von Francesconi[1] beschrieben wurde.

Das Parasantoninimid hat ein molekulares Drehvermögen von $[M]_D$ = + 2780°, während dem das Benzochinoncampheryl-ψ-semicarbazon $[M]_D$ = — 3310° besitzt, was meines Wissens bei weitem die höchste derartige Zahl ist.

Der Benzolkern scheint einen viel grösseren Einfluss auf das optische Drehvermögen auszuüben als der gesättigte Hexamethylenring des Camphers. Obgleich das Molekular-

[1] Atti R. Accad. Linceï, 1903, [V], (**2**, ii, 204).

gewicht des Camphers beinahe doppelt so gross ist als dasjenige des Benzalrestes, so ist dennoch das $[\alpha]_D$ des Campherchinonderivates nur -314^0 gegenüber $[\alpha]_D + 421^0$ der Benzalverbindung.

Durch die Einführung von Radikalen in den Benzolkern der Benzaldehydverbindung konnte keine Gesetzmässigkeit in der Änderung des Drehvermögens beobachtet werden. Gewisse Radikale erhöhten das Drehvermögen, andere erniedrigten dasselbe. Die $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\rangle CH_2$gruppe und die Methoxygruppe wirkten erhöhend, währenddem die Nitrogruppe, die Hydroxylgruppe und die Isopropylgruppe das Drehvermögen verringerten. Natürlich ist nicht bekannt, wie gross der Einfluss des Lösungsmittels in jedem Falle war.

Die Werte für das spezifische Drehvermögen wurden nach folgender Formel berechnet: $[\alpha]_D = \frac{100\ \alpha}{l \cdot c}$, wobei α der abgelesene Winkel, c = Gramm Substanz in 100 cc Lösungsmittel, und l = Länge der durchstrahlten Schicht bedeutet.

In nachstehender Tabelle sind die Werte für die Salicylal-, Vanillal- und Cuminalverbindung nur angenähert richtig, weil diese Substanzen Lösungsmittel enthalten. Die Zahlen wurden daher aus den beobachteten Werten errechnet.

ψ-Semicarbazon	F. P.	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
m. Nitrobenzaldehyd	218°	Eisessig	+ 84°	301°
Aceton	217	Chloroform	— 188	498
Salicylaldehyd	212	»	+ 283	931
Campherchinon	234	»	— 314	1172
Vanillin	219	»	+ 376	1349
Cumolaldehyd	229	»	+ 415	1473
Benzaldehyd	223	»	+ 421	1318
Anisaldehyd	234	»	+ 440	1509
Piperonal	229	»	+ 450	1509
Furfuraldehyd	222	»	+ 502	1522
Cinnamal	219	Äther	+ 665	2051
p-Benzochinon	197	Aceton	—1051	3310

Es ist bemerkenswert, dass das $[\alpha]_D$ 421° für die Benzaldehydverbindung sozusagen identisch ist mit $[\alpha]_D$ 420,6° für Benzylidencampher; ferner ist es auffällig, dass alle Ketone negative, und alle Aldehyde positive Drehung besitzen. Man sieht, dass mit Einführung von Gruppen in para-Stellung das molekulare Drehvermögen wächst, aber das spezifische Drehvermögen zeigt, wie schon erwähnt, gar keine Gesetzmässigkeit.

In der folgenden Tabelle ist der Rest:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N\cdot \\ | \\ C(OH)-NH \end{array}\right\rangle CO$$

durch das Symbol Cam. bezeichnet. Die Tabelle zeigt den Einfluss der Doppelbindungen aufs deutlichste.

ψ-Carbamid	Cam.H	$[\alpha]_D$ −13,5°
Methyl-ψ-carbamid	Cam.CH_3	+ 6,9
ψ-Semicarbazid	Cam.NH_2	+ 8,9
Nitroso-ψ-carbamid	Cam.N : O	+ 169,3
Benzal-ψ-semicarbazon	Cam.N : CH · C_6H_5	+ 421
Cinnamal-ψ-semicarbazon	Cam.N : CH · CH : CH · C_6H_5	+ 605
Benzochinon- »	Cam.N : $C\left\langle\begin{array}{l} CH : CH \\ CH : CH \end{array}\right\rangle C : O$	−1051

Obschon vielleicht nur zufällig, so ist es dennoch beachtenswert, dass die algebraische Differenz des optischen Drehvermögens zwischen dem ψ-Carbamid und der Nitrosoverbindung 182,8° ist, und somit fast identisch mit der Differenz der optischen Drehvermögen der Benzaldehyd- und Zimmtaldehydverbindung, nämlich 184°. In beiden Fällen ist der Unterschied in der Struktur eigentlich nur eine Doppelbindung.

Wenn die Formel des Campheryl-ψ-semicarbazides durch obige Formel richtig ausgedrückt ist, so sollte es möglich sein, es durch ein optisch aktives Keton oder Aldehyd in

zwei Individuen zu zerlegen, da die Verbindung zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, in Zuwachs zu den asymmetrischen Atomen des Campherringes. Bei der Herstellung des Campherchinonderivates konnten jedoch nicht zwei Formen beobachtet werden, da diese wahrscheinlich zu ähnlich sind und gleiche Löslichkeit besitzen.

Schon bei den Campherylcarbamiden wurde die Beobachtung gemacht, dass diese Substanzen das Lösungsmittel, aus dem sie kristallisiert wurden, mit grösster Hartnäckigkeit zurückhielten, und auch hier haben wir die gleiche Erscheinung. Einige der Campheryl-ψ-semicarbazone enthalten das Lösungsmittel in einfachen molekularen Verhältnissen, und dieses Verhalten kann im Polarisationsapparat mit Leichtigkeit verfolgt werden, was bei den schwach aktiven Verbindungen nicht der Fall war.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen ist bei den Campheryl-ψ-semicarbazonen ganz ungemein gross. Die nachfolgende Tabelle gibt einige Werte, welche für die Zimmtaldehydverbindung gefunden wurden. Sie zeigen in überzeugender Weise die Richtigkeit von Waldens[1] Behauptung, dass es keine indifferenten Lösungsmittel gebe.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Äther	+ 605°
Chloroform	527
Phenetol	451
Brombenzol	438
Schwefelkohlenstoff	331
Nitromethan	307
Aceton	162
Alkohol	107
Eisessig	96
Pyridin	— 54

[1] Ber. 1905, **38**, 402.

Einige der andern Semicarbazone ergaben folgende Resultate: Benzochinoncampheryl-ψ-semicarbazon in Aceton und Pyridin $[\alpha]_D$ — 1051°, und $[\alpha]_D$ 545° in Alkohol. Furfuraldehydcampheryl-ψ-semicarbazon in Aceton $[\alpha]_D$ + 502°; in Alkohol $[\alpha]_D$ + 100,5°. m.-Nitrobenzaldehydcampheryl-ψ-semicarbazon $[\alpha]_D$ + 84,1° in Eisessig und $[\alpha]_D$ + 20,4 in Pyridin.

Campheryl-ψ-semicarbazid und salpetrige Säure. Camphery lazoïmid.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \\ | \quad\; \diagup\diagdown \\ | \quad N{=}N \\ CO \end{array}\right.$$

F. P. 67°

Thiele und Stange[1] zeigten, dass gewöhnliches Semicarbazid mit salpetriger Säure sofort in das Carbaminsäureazid übergeht nach der Gleichung:

$$CON_3H_5 + HNO_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : NOH + H_2O =$$
$$= CO \cdot NH_2 \cdot N_3 + 2\, H_2O$$

Der Interpretation des Vorganges kann ich mich nicht ganz anschliessen, sondern ich halte es für wahrscheinlicher, dass eine intermediäre Nitrosoverbindung entsteht, wie das für Phenylhydrazin[2] und Phenylsemicarbazid[3] gezeigt wurde. Diese Nitrosoverbindungen sind sehr unbeständig und gehen unter Wasserabspaltung leicht in die Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure über. Aus Analogiegründen scheint es sehr wahrscheinlich, dass auch bei dem Semicarbazid ein Nitrosokörper auftritt, der aber momentan in das Azimidoderivat und Wasser zerfällt. Die Reaktion würde daher wahrscheinlich besser wie folgt geschrieben:

$$CON_3H_5 + HNO_2 = NH_2 \cdot CO \cdot N \cdot NO \cdot NH_2 + H_2O =$$
$$= CO \cdot NH_2 \cdot N_3 + 2\, H_2O$$

[1] A. 1894, **283**, 1.
[2] A. **190**, 89.
[3] B. **28**, 1925.

Da, wie aus der Formel des Campheryl-ψ-semicarbazides ersichtlich ist, das Stickstoffatom, welches mit der Aminogruppe verknüpft ist, t e r t i ä r ist, so kann demnach unmöglich eine Nitrosoverbindung auftreten und die Aussicht, ein Stickstoffwasserstoffderivat zu erhalten, war demnach gleich null. Es wurde vielmehr erwartet, dass eine dem Diazoniumguanidinnitrat entsprechende Verbindung erhalten würde. Überraschenderweise aber gibt das Nitrat des Campheryl-ψ-semicarbazides mit Natriumnitrit in wässeriger Lösung augenblicklich Campherylazoïmid, $C_{10}H_{15}O \cdot N_3$, neben Cyansäure und Salpetersäure. Obschon diese Reaktion ganz unerwartet, so findet sich dennoch in der Literatur eine Angabe von Thiele[1], welcher über eine Reaktion des Diazoniumguanidinnitrates berichtet, die ganz analog verläuft wie diejenige des Campheryl-ψ-semicarbazides. Das Diazoniumguanidinnitrat zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cyanamid, Salpetersäure und Stickstoffwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$NH_2 \cdot C : NH \cdot NH \cdot N_2 \cdot NO_3 = HN_3 + CN \cdot NH_2 + HNO_3$$

Graphisch lässt sich der Vorgang wie folgt darstellen:

```
      NH
      ..
      C · NH H
      |
  H · N
      ·
  N : N · — NO3
```

Analog verhält sich das Campheryl-ψ-semicarbazid. Man muss annehmen, es entstehe eine dem Diazoniumguanidinnitrat entsprechende Verbindung, die aber sofort in Campherylazoïmid, Cyansäure und Salpetersäure zerfällt:

[1] A. 1892, **270**, 1.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH - N - CO \\ \quad\quad\ \ | \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad\quad N : N \quad\quad | \\ \quad OH \cdot NO_3 \quad\ \ | \\ C - - - - - NH \end{array}\right. = C_{10}H_{15}O \cdot N_3 + HNO_3 + NH : CO$$

Dem Cyanamid in Thieles Reaktion entspricht die Cyansäure und der Stickstoffwasserstoffsäure das Campherylazoïmid.

Versuche, die hypothetische Diazoniumverbindung zu isolieren, führten zu keinem Resultate.

Das Campherylazoïmid schmilzt bei 67° ohne jede Zersetzung und beim Überhitzen explodiert es nicht, sondern es zersetzt sich heftig ohne Detonation.

Diese Beständigkeit muss dem Umstande zugeschrieben werden, dass die Aziminogruppe im Campherylazoïmid direkt mit einem Ringkohlenstoffatome eines Hexamethylenringes verbunden ist. Das Campherylazoïmid stellt demnach einen neuen Typus der Stickstoffwasserstoffsäurederivate dar. Die Substanz ist durch ein enormes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet. Licht trübt die glänzenden Kristalle sehr rasch, ohne aber Zersetzung hervorzurufen, da der Schmelzpunkt unverändert bleibt.

Alle Versuche, Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Campherylazoïmid zu isolieren, scheiterten. Man muss sich aber erinnern, dass Phenylazoïmid erst nach dem Nitrieren hydrolysiert werden kann, so dass der Unterschied kein so grosser ist.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Campherylazoïmid gleich dem Phenylazoïmid mit grosser Heftigkeit und setzt genau $^2/_3$ des Stickstoffes in Freiheit. In der Lösung findet sich Ammoniak.

Gleich andern Aziden reduziert Zinnchlorür und Salzsäure das Campherylazoïmid zu Aminocampher, und genau $^2/_3$ des Stickstoffes werden frei:

$$C_{10}H_{15}O \cdot N_3 + H_2 = C_{10}H_{15}O \cdot NH_2 + N_2$$

Diese Reaktion verläuft also wie die Reduktion von Carbaminsäureazid[1]:

$$NH_2 \cdot CO \cdot N_3 + H_2 = CO \cdot (NH_2)_2 + N_2$$

α-Iminocampher (Campherchinonmonimid).

Alkoholisches Kali zersetzt das Campherylazoïmid in sehr bemerkenswerter Weise; $^2/_3$ des Stickstoffes werden frei und die Lösung enthält α-Iminocampher:

$$C_{10}H_{15}O \cdot N_3 \longrightarrow C_{10}H_{15}O \cdot N + N_2 \longrightarrow C_{10}H_{14}O : NH$$

Diese merkwürdige Reaktion erinnert an die Zersetzung von Benzylazoïmid, die von Curtius[2] entdeckt wurde. Behandelt man diese Verbindung mit Säuren, so zerfällt sie teilweise in Ammoniak, Stickstoff und Benzaldehyd, wobei jedenfalls das Imin des Benzaldehydes als intermediäres Stadium auftritt:

$$C_6H_5CH_2N_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2 \cdot N + N_2$$

$$C_6H_5CH_2N \longrightarrow C_6H_5CH : NH$$

nicht beständig

$$C_6H_5CH : NH + H_2O = C_6H_5CHO + NH_3$$

Bei dem Campherylazoïmid gelingt es leicht, das Imin zu isolieren, aber sowie es der Mutterlauge entzogen ist, so tritt Oxydation ein und manchmal zersetzt sich die Substanz unter Wärmeentwicklung und Aufblähen. Der α-Iminocampher verhält sich sehr ähnlich dem p. Benzochinonmonimid, welches kürzlich von Willstätter und Pfannenstiel[3] durch Oxydation von p. Aminophenol mit Silberoxyd erhalten wurde. Mit Säuren gibt das p. Benzochinonmonimid sofort p. Benzochinon und Ammoniak. Analog zerfällt der α-Iminocampher in

---

[1] Thiele und Stange, A. 1894, **283**, 15.
[2] Curtius und Darapsky, J. f. prakt. Chem. 1901, ii, **63**, 428.
[3] B. 1904, **37**, 4605.

Campherchinon und Ammoniak. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:NH\\|\\CO\end{array}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\|\\CO\end{array}\right. + NH_3$$

Man kann demnach den Stickstoff des Campherylazoïmides in zwei Stadien eliminieren, von denen jedes quantitativ verläuft:

$$C_{10}H_{15}O \cdot N_3 \longrightarrow C_{10}H_{14}O : NH \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\|\\CO\end{array}\right.$$

Bornylcarbiminocampher.

Obschon der α-Iminocampher äusserst unbeständig ist, so gelingt es dennoch, ihn in ein beständiges Derivat überzuführen, indem man Bornylisocyanat auf ihn einwirken lässt, welches die Verbindung in der Form eines substituierten Harnstoffes sozusagen fixiert:

$$C_{10}H_{14}O : NH + C_{10}H_{17} \cdot N : CO = C_{10}H_{14}O : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$$

F. P. 204°

Säuren zerlegen den Bornylcarbiminocampher in Campherchinon und Bornylcarbamid.

Es ist interessant, das optische Drehvermögen des Bornylcarbiminocamphers mit demjenigen des s.-Bornylcampherylcarbamides zu vergleichen:

$$C_{10}H_{14}O : N \cdot CO \cdot NH\ C_{10}H_{17} = [\alpha]_D = +153^0$$
$$C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17} = [\alpha]_D = +28{,}0^0$$

Auch hier zeigt sich der bedeutende Einfluss der Doppelbindung aufs deutlichste.

Campherylisocyanat bildet mit dem α-Iminocampher auch eine Verbindung, die beim hydrolysieren Campherchinon gibt, die analytischen Resultate fielen jedoch abnormal aus.

Oxydation des α-Iminocamphers.

Es wurde gehofft, dass durch Oxydationsmittel der α-Iminocampher zu Isonitrosocampher oxydiert würde, wie Haase und Wolfenstein [1] gezeigt haben, dass Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd in Oxypiperidin übergeführt wird, das man zuerst fälschlich für δ-Aminovalerianaldehyd gehalten hat:

$$C_5H_{10}NH + O = C_5H_{10}N \cdot OH \text{ (oder } C_5H_{10}N{=O \atop -H})$$

Wenn α-Iminocampher mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt wird, so tritt unter Erwärmung sofortige Oxydation ein, aber die Reaktion führt nicht zu Isonitrosocampher, sondern zu einem Isomeren, nämlich α-Camphernitrilsäure.

Diese merkwürdige Veränderung geht sehr wahrscheinlich über die Pseudoform des Isonitrosocamphers, deren Benzoylderivat von Forster [2] isoliert wurde. Dieses wird durch Alkalien oder sogar Ammoniak in Benzoesäure und α-Camphernitrilsäure gespalten. Die Pseudoform des Isonitrosocamphers ist, wenn überhaupt beständig, jedenfalls sehr schwer zu isolieren. Die Versuche, ein intermediäres Oxydationsprodukt in Form des farblosen Benzoylderivates der Pseudoform des Isonitrosocamphers zu isolieren, misslangen. Man muss annehmen, dass sofort die Beckmannsche Umlagerung zweiter Ordnung [3] eintritt:

$$C_8H_{14}\left\langle{C:NH \atop CO}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle{C:NH \atop C{OH \atop OH}}\right. + O =$$

nicht fassbares Hydrat.

[1] Ber. 1904. **37**, 3228.

[2] Trans. of the Chem. Soc. 1905, **87**, 232, und 1904, **85**, 905.

[3] Werner und Piguet, Ber. 1904, **37**, 4295, und Forster, Trans. of the Chem. Soc. 1905, **87**, 235.

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C:N \\ \;|\quad\; | \\ \;|\quad\; O \\ \;|\;\; / \\ C-OH \end{array}\right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C:N \\ COOH \end{array}\right.$$

nicht fassbar; sofort umgelagert zu α-Camphernitrilsäure.

Campheryl-ψ-semicarbazid und salpetrige Säure in essigsaurer Lösung.

Salpetrige Säure reagiert in essigsaurer Lösung ganz anders mit dem Campheryl-ψ-semicarbazid als in mineralsaurer Lösung. Es entsteht nicht das Azoïmid, sondern unter Stickoxydulentwicklung das Campheryl-ψ-carbamid:

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (NH_2) \\ | \\ C(OH) - NH \end{array}\right\rangle CO + HNO_2 = C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH - NH \\ | \\ C(OH) \cdot NH \end{array}\right\rangle CO + H_2O + N_2O$$

Diese Reaktion erinnert an diejenige von salpetriger Säure auf Hydroxylamin[1]:

$$NH_3O + HNO_2 = N_2O + 2\,H_2O$$

Emil Fischer[2] beschreibt eine ähnliche Reaktion, nämlich die Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures as-Methylphenylhydrazin:

$$(CH_3)(C_6H_5)N \cdot NH_2 + 2\,HNO_2 = (CH_3)(C_6H_5) \cdot N \cdot NO + 2\,H_2O + N_2O$$

Scheinbar ist nur Oxydation eingetreten, aber die Bildung von Stickoxydul weist darauf hin, dass eine kompliziertere Reaktion vorliegt. Im Lichte unserer Reaktion erscheint es wahrscheinlich, dass der Vorgang in zwei Phasen verläuft:

I. $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot NH_2 + HNO_2 = N_2O + H_2O + (C_6H_5)(CH_3)NH$

II. $(C_6H_5)(CH_3) \cdot N \cdot H + HNO_2 = H_2O + (CH_3)(C_6H_5) \cdot N \cdot NO$

[1] V. Meyer, A. **175**, 141.

[2] E. Fischer, A. **190**, 185.

Die gleiche Nitrosoverbindung entsteht auch aus Methylphenylamin. In unserem Falle ist die salpetrige Säure nicht im stande, in essigsaurer Lösung eine Nitrosoverbindung zu bilden.

Das verschiedene Verhalten des Campheryl-ψ-semicarbazides in essigsaurer und mineralsaurer Lösung gegen Natriumnitrit führten auf den Gedanken, dass vielleicht in dem Nitrate nicht das Campheryl-ψ-semicarbazid vorliege, sondern das normale Campherylsemicarbazid, das aus der Pseudoverbindung durch die Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure auf die Acetonverbindung entstanden sein könnte, wie ja das Campheryl-ψ-carbamid durch Säuren in die normale Verbindung übergeführt wird. Vergleiche der Benzaldehydverbindungen des essigsauren und des salpetersauren Campheryl-ψ-semicarbazides zeigten jedoch, dass die beiden Semicarbazone identisch waren.

α-Camphylcarbamid und α-Camphylisocyanat.

Gabriel und Stelzner [1] zeigten, dass Allylharnstoff unter der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoff leicht in Propylen-ψ-harnstoff übergeht, nach der Gleichung:

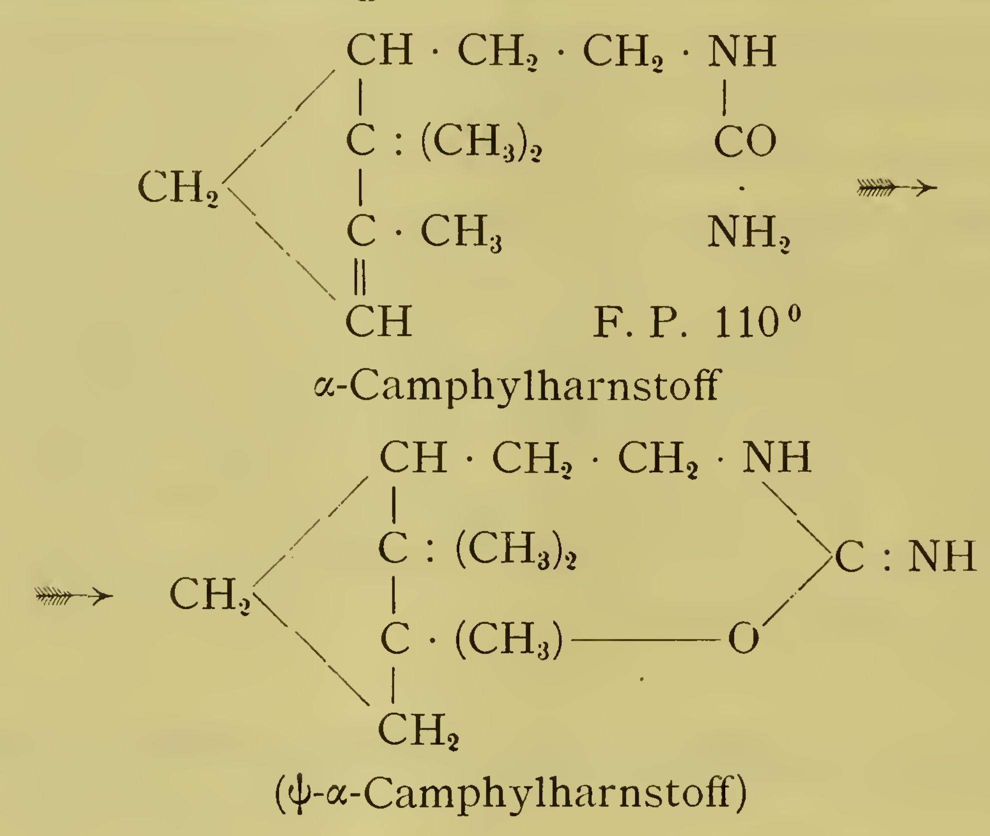
$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH - O \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle C : NH \\ \quad\; CH_2 - NH \end{array}$$

Der Allylthioharnstoff [2] lagert sich analog um, und es wurde daher der Versuch gemacht, ob nicht kompliziertere substituierte, ungesättigte Harnstoffe unter den gleichen Bedingungen in die Pseudoform umgelagert werden könnten.

Es wurde „das α-Camphylamin gewählt, das zuerst von

[1] Ber. 1889, **22**, 2990, und Ber. 1895, **28**, 2929.
[2] Ber. 1890, **23**, 966.

Goldschmidt und Schulhoff[1], dann von Tiemann[2] studiert wurde. Das α-Camphylamin liefert mit Cyansäure ohne Schwierigkeit den α-Camphylharnstoff, aber alle Versuche, die Verbindung in den ψ-Harnstoff umzulagern, misslangen. Die Reaktion sollte folgendermassen verlaufen:



Das α-Camphylcarbamid liefert mit salpetriger Säure sofort α-Camphylisocyanat, ein farbloses, äusserst unangenehm, stechend riechendes Öl, welches mit organischen Basen sym. disubstituierte Harnstoffe liefert. Es kann mit 50 % Zersetzung im Dampfstrome destilliert werden, steht also zwischen dem Bornyl- und Campherylisocyanat. Bei einem Versuche, die Substanz zu destillieren, schäumte die Flüssigkeit plötzlich auf und ein grosser Teil wurde aus dem Destillierkolben herausgeschleudert, während dem der Rest zu einer teerigen Masse erstarrte. Trotzdem die Substanz nicht analysenrein erhalten wurde, so steht dennoch ihre chemische Natur ausser Frage, da die erhaltenen Carbamide wohldefinierte Körper darstellen.

---

[1] Ber. 1886, **19**, 709.
[2] Ber. 1896, **29**, 3006.

Bemerkung zur Entstehung von Isocyanaten aus substituierten Harnstoffen und salpetriger Säure.

Doht und Haager[1] zeigten, dass Phenylharnstoff mit salpetriger Säure mit Leichtigkeit Phenylisocyanat liefert, und schon v. Brüning[2] beobachtete, dass der Methylharnstoff mit salpetriger Säure bei ungenügender Kühlung Methylisocyanat liefert. Die Darstellung von Isocyanaten auf diesem Wege ist natürlich nur in beschränktem Masse anwendbar, da Wasser rasch auf viele Carbimide einwirkt. Die Versuche von Forster und Atwell (l. c.), sowie die in dieser Arbeit beschriebenen Isocyanate zeigen aber, dass für eine ganze Reihe von Isocyanaten der Weg über das Carbamid bei weitem der beste ist.

Doht und Haager (l. c.) nehmen an, dass die salpetrige Säure einen Zerfall des Phenylharnstoffes in Cyansäure, Wasser und Diazoniumsalz bewirke. Die Cyansäure sollte sich mit dem Diazoniumsalz in Phenylisocyanat, Stickstoff und Salzsäure umsetzen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HCl + HNO_2 = C_6H_5N_2Cl + 2\,H_2O + HN \cdot CO$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N_2Cl + HN \cdot CO = C_6H_5 \cdot N : CO + HCl + N_2$$

Die Unrichtigkeit dieser Auffassung liegt auf der Hand, da sich Diazoniumsalze nicht mit Cyansäure umsetzen. Erst bei Gegenwart von Kupferpulver oder Cuprosalzen erfolgt die Reaktion.

Zum Überflusse machte ich noch selber den Versuch, aus Phenyldiazoniumchlorid und Cyansäure das Isocyanat zu erhalten, natürlich ohne Erfolg.

Doht und Haager (l. c.) stützen ihre Ansicht hauptsächlich auf die Beobachtung, dass sich in der Lösung Diazoniumsalz vorfand, übersehen jedoch, dass dieses einfach durch Hydro-

---

[1] Monatsh. 1903, **24**, 844.
[2] A. 1889, **253**, 7.

lyse des schon entstandenen Isocyanates gebildet wird. Es entsteht Anilin, welches sofort diazotiert wird:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot N : CO + H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + CO_2$$

$$\text{II. } C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = 2\,H_2O + C_6H_5N_2Cl$$

Die Bildung von Isocyanaten aus den korrespondierenden Carbamiden scheint auf der Bildung einer unbeständigen Nitrosoverbindung zu beruhen, die von Doht und Hager tatsächlich isoliert wurde. Trotz vieler Versuche gelang es aber nicht bei dem Bornylcarbamid, Campherylcarbamid und α-Camphylharnstoff eine Nitrosoverbindung zu isolieren. Bei dem α-Camphylcarbamid ist die Bildung einer Nitrosoverbindung sehr wahrscheinlich gemacht. Sowie nämlich dieser Harnstoff mit salpetriger Säure behandelt wird, entsteht eine intensive blaugrüne Färbung, die aber in kurzer Zeit wieder verschwindet. Es scheint mir am wahrscheinlichsten, dass die Unfähigkeit der substituierten Harnstoffe der Terpenreihe, eine Nitrosoverbindung zu bilden, durch stereochemische Einflüsse bedingt ist. Es ist sonst ganz unverständlich, warum in diesen Fällen keine Nitrosoverbindung entsteht, da doch Methyl-, Äthyl- und Propylharnstoff eine solche mit grösster Leichtigkeit geben.

Ich nehme an, dass das grosse Molekularvolumen der gesättigten Terpenreste den Eintritt der Nitrosogruppe sehr erschwert und dass diese nur ganz locker gebunden ist, so dass die intermediäre Nitrosoverbindung unter dem Einfluss des «voluminösen» Terpenrestes sofort zerfällt.

Die Reaktion der Bildung des Isocyanates wird vielleicht am besten folgendermassen formuliert:

$$\text{I. } R \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_2 = R \cdot N \cdot (NO) \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$$

$$\text{II. } \begin{array}{l} R \cdot N - N \;\; O \\ \quad\;\; | \\ O : C - N \;\; H_2 \end{array} = H_2O + N_2 + R \cdot N : C : O$$

Der Verlauf der Reaktion ist aber nicht streng bewiesen.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Isonitrosocampher.

Ein grosser Teil des Ausgangsmateriales wurde mir von Dr. M. O. Forster gütigst zur Verfügung gestellt. Infolge des hohen Preises sah ich mich aber genötigt, eine grössere Menge nach der Vorschrift von Claisen und Manasse (A. **274**, 74) herzustellen. Nach der Angabe von Claisen und Manasse erhält man nach ihrer Methode ca. 40 % der Theorie an rohem Isonitrosocampher. Ich konnte jedoch nur ein einziges Mal unter sechs Versuchen diese Ausbeute erzielen; meistens war sie unter 30 %, einmal sogar nur 15 %. Es wurden daher Versuche angestellt, um die Methode zu modifizieren. Zuerst ersetzte ich den umständlich herzustellenden trockenen Äther durch Petroläther, erzielte jedoch keine besseren Resultate. Schliesslich gelangte ich zu folgender Abänderung: Das Natrium löst sich in der trockenen ätherischen Campherlösung glatt auf, wenn man die Reaktion durch einen Tropfen absoluten Alkohol einleitet. Dabei entsteht der schon von Haller beobachtete Natriumcampher.

Der Natriumcampher setzt sich mit Amylnitrit glatt zu Isonitrosocampher und Natriumamylat um:

$$C_{10}H_{16}O + Na = C_{10}H_{15}ONa + H$$
$$C_{10}H_{15}ONa + C_4H_9O \cdot NO = C_{10}H_{15}O \cdot NO + C_4H_9 \cdot O \cdot Na$$

Folgende Vorschrift ergab die besten Resultate: 300 gr Campher werden in einem Liter trockenem Äther in einem Zweiliterkolben gelöst und dazu in ziemlich dünne Scheiben zerschnittenes Natrium hinzugegeben. Man fügt nun einige Tropfen Alkohol hinzu, worauf sich das Natrium unter Wasserstoffentwicklung stürmisch auflöst. Man setzt einen Rückflusskühler auf und kühlt den Kolbeninhalt durch Eiswasser. Nach und nach lässt die Reaktion nach, so dass man eine weitere Menge Natrium hinzugeben kann, und man fährt damit fort, bis 45 gr hinzugefügt sind. Nach ungefähr drei Stunden ist das Natrium bis auf einen ganz kleinen Rest verschwunden und der Natriumcampher, der sich während der Reaktion in weissen Kristallen ausscheidet, geht fast vollständig in Lösung, was wahrscheinlich dem Verschwinden des Camphers zuzuschreiben ist, der den weniger löslichen Natriumcampher «aussalzte».

Zu der schwach gelblichen Lösung werden nun unter Eiskühlung 230 gr Amylnitrit in ganz kleinen Portionen hinzugegeben. Zu Beginn der Reaktion findet ein stürmisches Aufsieden statt, so dass man das Nitrit am besten durch den Kühler hinunter tropfen lässt. Nach und nach kann man die Portionen von Amylnitrit vergrössern. Die Lösung färbt sich sofort, sowie das Amylnitrit hinzukommt, dunkel orange, und bald scheidet sich der Isonitrosocampher in Form seines Natriumsalzes so massenhaft aus, dass die Lösung beinahe zu einem Kristallkuchen erstarrt. Nach einer Stunde versetzt man vorsichtig mit 300 cc Eiswasser, schüttelt kräftig durch und trennt im Scheidetrichter. Der Äther wird noch einmal mit 50 cc 10 % Natronlauge extrahiert und daraufhin abdestilliert. Mit diesem Äther extrahiert man die Lösung des Isonitrosocamphers vier- bis fünfmal, um allen Amylalkohol zu entfernen. Unterlässt man dies, dann erhält man den

freien Isonitrosocampher als ein schwierig erstarrendes Öl. Die alkalische Lösung wird durch einen Luftstrom unter gelindem Erwärmen vom Äther befreit und in der Kälte mit 50 % Essigsäure bis gerade zur sauren Reaktion versetzt. Der Isonitrosocampher fällt als blass gelbes kristallines Pulver aus und kann ohne weiteres verwendet werden. Ausbeute 140—150 gr statt 353 gr, was 39,6—42,5 % entspricht. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass man nach dieser Arbeitsweise nie weniger als 39 % erhält.

Reduktion des Isonitrosocamphers zu Aminocampher.

100 gr Isonitrosocampher werden in 400 cc Wasser gelöst, welches 120 gr Natriumhydroxyd enthält. Diese Lösung wird in einem Anderthalbliterkolben langsam mit 100 gr Zinkstaub versetzt und die heftige Reaktion durch Kühlen gemildert. Die Temperatur soll nicht über 60° C steigen, da sonst der Aminocampher sehr unrein ist. Der Aminocampher scheidet sich als dickes, an der Oberfläche schwimmendes Öl aus, welches nach dem Abkühlen in Äther gelöst wird. Der Aminocampher ist äusserst löslich in diesem Agens, kann aber unter diesen Bedingungen nur schwierig damit aufgenommen werden, da sich offenbar eine Zinkdoppelverbindung bildet. Diese kristallisiert manchmal an den Wandungen des Kolbens aus und ist unlöslich in Äther. Zweckmässig verdünnt man daher die alkalische Lösung mit viel Wasser, wodurch das Doppelsalz zersetzt wird. Der Aminocampher geht dann glatt in Lösung.

Die ätherische Lösung wird jetzt abdestilliert und der Aminocampher in 150 cc 15 % Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird zweimal mit Äther extrahiert, um alle öligen Nebenprodukte zu entfernen. Wird diese Vorsichtsmassregel unterlassen, dann erhält man unreine Campherylcarbamide.

Campheryl-pseudo-Harnstoff.

Aus der Lösung von Aminocampher, erhalten durch Reduktion von 100 gr Isonitrosocampher, wird der Äther durch gelindes Erwärmen vertrieben. Die klare, farblose Lösung versetzt man nun mit 100 gr Kaliumcyanat, welches in 200 cc Wasser gelöst ist. Zuerst schäumt die Lösung heftig auf. Sowie aber ungefähr die Hälfte Cyanat hinzugegeben ist, hört die Gasentwicklung auf und ein dickes Öl scheidet sich aus. Man erwärmt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Hierauf versetzt man mit einem grossen Überschusse von 20 % Natronlauge und kühlt mit kaltem Wasser ab. Das Öl, welches schon von Rupe beobachtet wurde, erstarrt rasch zu weissen körnigen Kristallen. Man lässt über Nacht stehen, um sicher zu sein, dass aller Camphery1harnstoff in den Pseudoharnstoff übergeführt wird. Nach zwölf Stunden filtriert man ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Ausbeute: 100—110 gr; Theorie 117 gr, gleich 85—94 % Ausbeute.

Zur Analyse wurde eine Probe zuerst aus Wasser, dann aus Benzol mit einigen Tropfen Alkohol umkristallisiert.

Aus Wasser erhält man glänzende Blättchen, die bei 188 ° unscharf unter Zersetzung schmelzen; aus Benzol lange, glänzende Nadeln, die sich bei 184 ° heftig zersetzen.

Das Benzol wird von der Verbindung hartnäckig zurückgehalten, so dass die Verbrennungen konstant zu hohe Resultate ergaben. Erst nachdem die Substanz einige Zeit auf 90 ° erwärmt worden war, wurden gute Zahlen erhalten.

0,1311 gr gab 0,3016 gr CO_2 und 0,1015 gr H_2O; C = 62,75;
H = 8,66

0,0990 gr gab 12,0 ccm Stickstoff bei 758 mm und 25 °;
N = 13,50

$C_{11}H_{18}O_2N_2$ verlangt C = 62,86; H = 8,57; N = 13,33 %

0,4609 gr in 25 cc Alkohol gab α_D — 30′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ — 13,5 °.

Das Campheryl-ψ-carbamid ist unlöslich in Petroläther, aber leicht in Chloroform und absolutem Alkohol. Warmer Essigäther löst leicht, aber nicht so reichlich wie den isomeren Körper. Warmes Aceton löst leicht und beim Erkalten kristallisieren schöne rechteckige Platten aus, die sich scharf von den seidenglänzenden Nadeln unterscheiden, die das Campherylcarbamid aus diesem Lösungsmittel liefert.

Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert, was auch bei der isomeren Verbindung der Fall ist. Rupes Angabe, wonach das Campherylcarbamid von Fehlingscher Lösung oxydiert werde, muss auf einem Irrtum beruhen. Beim Kochen färbt sich das Carbamid etwas gelb, wodurch der Eindruck hervorgerufen wird, dass Oxydation eintrete; aber kein Kupferoxydul wird niedergeschlagen.

Kochende 40 % Kalilauge entwickelt kein Ammoniak mit dem Campheryl-ψ-carbamid. Konzentrierte Schwefelsäure löst es leicht auf und bildet fast momentan das von Rupe beschriebene Campherylimidazolon, welches aus viel siedendem Alkohol in glänzenden Blättchen kristallisiert, die bei 310° noch nicht schmelzen.

Das Campherylimidazolon wird am besten folgendermassen hergestellt: 2 gr Campheryl-ψ-carbamid werden in 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und während 30 Sekunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird orangerot und Schwefeldioxyd entweicht. Man giesst sofort in viel kaltes Wasser und erhält ungefähr 1,3 gr eines rötlichen Kristallpulvers, das aus Alkohol umkristallisiert wird.

Vergleichsweise wurden 2 gr des Rupeschen Carbamides genau gleich behandelt, um zu sehen, ob es nötig ist, längere Zeit zu erhitzen, wie Rupe angibt. Das Resultat war identisch mit dem vorhin beschriebenen.

Wird das Erwärmen fortgesetzt, so verhalten sich beide Campherylharnstoffe gleich. Die Farbe der Lösung geht durch gelb nach rot, dunkelorange, rotbraun, und wird zu-

letzt schön malachitgrün. Diese Farbenänderung geht Hand in Hand mit der vollständigen Zerstörung des Imidazolones. Beim Verdünnen in diesem Stadium erhält man nur einen winzigen schmutzigbraunen Niederschlag.

Einwirkung von essigsaurem Hydroxylamin auf beide Camphery1harnstoffe.

Je 2 gr des normalen und des ψ-Carbamides wurden in 20 cc absolutem Alkohol gelöst und mit 4 gr Hydroxylaminchlorid und 10 gr Natriumacetat während 6 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dieser Zeit wurde in Wasser gegossen. Sofort schieden sich glänzende Blättchen des Oximes aus, die, aus Wasser umkristallisiert, durchsichtige, sechseckige Platten ergaben, die bei 202—203° unter Zersetzung schmolzen. Beide Camphery1carbamide geben die gleiche Verbindung, die schon von Lapworth und Harvey (Trans. of the Chem. Soc. 1902, **81**, 553) aus α-Aminocampheroxim und Kaliumcyanat erhalten wurde.

Normaler Camphery1harnstoff.

Um zu entscheiden, ob die Aminocampher, erhalten durch saure und alkalische Reduktion identisch sind, wurde wie folgt verfahren:

1. Reduktion mit Zink und Essigsäure.

20 gr Isonitrosocampher wurden in 150 cc 50% Essigsäure gelöst und mit 30 gr Zinkstaub $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit 50% Kalilauge übersättigt, bis alles Zinkhydroxyd gelöst war und der Aminocampher mit Äther zweimal extrahiert.

Die mit Kali getrocknete ätherische Lösung wurde mit Kohlendioxyd gefällt. Das Aminocamphercarbonat wurde in schneeweissen Kristallagregaten erhalten. Ausbeute 18 gr.

10 gr Aminocamphercarbonat wurden in 150 cc 2 % Salzsäure gelöst und filtriert. Damit wurde eine Lösung von 10 gr Kaliumcyanat in 40 cc Wasser gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Rupesche Verbindung schied sich in langen glänzenden Nadeln aus, genau wie Rupe angibt, und nach dem Umkristallisieren zeigten sie denselben Schmelzpunkt (169°). (Ber. **28**, 777.)

2. Reduktion mit Alkali und Zinkstaub.

20 gr Isonitrosocampher wurden, wie schon angegeben, mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert und das Aminocamphercarbonat hergestellt. Aus diesem Produkt wurde, wie oben beschrieben, der Campherylharnstoff hergestellt. F. P. 169°. Die Produkte sind daher identisch.

Der trockene Campherylharnstoff löst sich spielend in kaltem Benzol, um im nächsten Augenblicke wieder in verfilzten Nadeln auszufallen, die die ganze Lösung erfüllen. Dieses Verhalten ist zweifellos der Aufnahme von Konstitutionsbenzol zuzuschreiben, da die lufttrockenen Kristalle lange Zeit auf 90° erwärmt werden müssen, bis der Benzolgeruch verschwunden ist. In dieser Beziehung gleicht die normale Verbindung also ganz der Pseudoform und, ausser ganz geringen, schon erwähnten Unterschieden ist das Verhalten gegen Lösungsmittel genau gleich. Der Schmelzpunkt wurde zu 169° gefunden, also wie Rupe angibt. 0,5275 gr gab in 25 cc absolutem Alkohol α_D + 18′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D + 7,1°$.

Bei der Beschreibung der Herstellung dieser Verbindung bemerkt Rupe (l. c.), dass sich beim Erwärmen von Aminocampherchlorhydrat mit Kaliumcyanat ein nicht kristallisierbares Öl bilde. Da es sich zeigte, dass Alkalien dieses Öl rasch zum Kristallisieren brachten, so erschien es wahrscheinlich, dass eine Mischung der normalen und der Pseudoverbindung vorliege. Daher wurde die Einwirkung von Alkalien auf die normale Verbindung untersucht.

Ein Gramm Campherylcarbamid wurde fein gepulvert 24 Stunden lang mit 10 % Natronlauge im Kontakt belassen und häufig umgeschüttelt. Darauf wurde filtriert und aus Wasser umkristallisiert. Die Verbindung schmolz jetzt bei 188° und gab das Campherylnitroso-ψ-carbamid (s. weiter unten). Die normale Verbindung ist demnach in die Pseudoverbindung übergeführt worden.

Die umgekehrte Veränderung wird durch Mineralsäuren bewirkt. Ein Gramm Campheryl-ψ-carbamid wurde während acht Tagen mit 10 % Salzsäure in Kontakt belassen. Die Substanz schmolz jetzt bei 169° und gab mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung mehr, sondern das Campherylisocyanat (F. P. 77°).

Campherylnitroso-ψ-carbamid.

Zwanzig Gramm Campheryl-ψ-carbamid wurden in ½-Liter Wasser suspendiert, 60 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und durch hineingeworfene Eisstückchen gut gekühlt. Dann wurden langsam 20 gr Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugegeben und jedesmal kräftig umgerührt. Nach einer Stunde wurde der hellgelbe, voluminöse Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus Alkohol erhält man lange hellgelbe, grünschimmernde Nadeln, die etwas verwittern. Frisch der Mutterlauge entnommen, schmelzen sie bei ca. 142°. Nach einiger Zeit jedoch konstant bei 158° unter heftiger Zersetzung.

0,1433 gr gab 0,2874 gr CO_2 und 0,0960 gr H_2O; C = 55,08;
H = 7,44

0,2170 gr gab 33,6 ccm Stickstoff bei 760 mm und 25°;
N = 17,30

$C_{11}H_{17}O_3N_3$ verlangt: C = 55,23; H = 7,16; N = 17,57 %

0,3138 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 4° 15′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ = 169,3°.

Die Nitrosoverbindung ist unlöslich in Petroläther und nur wenig in siedendem Benzol, aus dem sie in seidenglänzenden Nadeln auskristallisiert. Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigäther lösen leicht. Die Verbindung gibt die Liebermannsche Reaktion wohl ausgeprägt in allen Stadien. Neutrale Anilinlösung wird nicht verändert, sofort aber beim Ansäuern, wobei deutlich Phenolgeruch erkennbar ist. Es entsteht eine teerige, nicht kristallisierbare Masse.

Das Camphérylnitroso-ψ-carbamid ist säurebeständig. Die verdünntesten Alkalien zersetzen es jedoch momentan. Es entweicht stürmisch Stickstoff und eine geringe Menge eines intensiv nach Geranium riechenden Öles wird ausgeschieden. Dieses wurde mittelst Äther extrahiert und das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterblieb ein Öl von durchdringendem Geruch, dessen Menge jedoch zu klein war, um eine Untersuchung zu gestatten. Die alkalische Lösung, erhalten durch Zersetzung von 20 gr der Nitrosoverbindung mit 20 % Natronlauge, wurde mit Essigsäure versetzt. Sofort schied sich ein öliger Niederschlag aus, der bald erstarrte. Es entwich massenhaft Cyansäure, erkennbar an dem stechenden Geruch. Der Niederschlag wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und 1,8 gr eines Körpers erhalten, der in breiten Nadeln kristallisierte, die bei 154° undeutlich schmolzen.

0,1355 gr gab 0,1175 gr CO_2 und 0,1175 gr H_2O; C = 71,05; H = 9,63. Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$; C = 71,42; H = 9,52 %.

Die Substanz scheint demnach identisch zu sein mit dem Schiffschen Oxycampher (l. c.) erhalten aus Aminocampher und salpetriger Säure. Brom wird sofort entfärbt und Kaliumpermanganat reduziert. Die Menge der Substanz war zu gering, um grössere Experimente zu gestatten.

Monomethylaminocampher und die entsprechenden Carbamide.

Der Monomethylaminocampher wurde nach Forster (Trans. of the Chem. Soc. 1904, **85**, 897) hergestellt. Aus 100 gr Isonitrosocampher wurden nach dieser Methode 40 gr reiner Monomethylaminocampher erhalten und je 20 gr zur Herstellung des normalen, respektive des ψ-Carbamides verwendet.

as.-Monomethylcampherylcarbamid.

Da Duden und Pritzkow (Ber. 1899, **32**, 1542) nicht angeben, wie sie den as.-Methylcampherylharnstoff erhielten, so wurde das Verfahren gewählt, welches der Bildung des Rupeschen Carbamides günstig ist.

20 gr Monomethylaminocampher wurden in 300 cc 2 % Salzsäure gelöst und mit 25 gr Kaliumcyanat in 50 cc Wasser gemischt. Schon nach einer halben Stunde schieden sich lange farblose Nadeln aus, die bald das ganze Gefäss erfüllten. Nach 12 Stunden wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausbeute 17,5 gr.

Ein Teil des Produktes wurde aus Benzol umkristallisiert und in langen glänzenden Nadeln erhalten, die das Lösungsmittel hartnäckig zurückhalten, so dass der Schmelzpunkt erst konstant war, nachdem die Substanz zuerst längere Zeit auf 90° erwärmt worden war. Der Schmelzpunkt wurde zu 189° gefunden; Duden und Pritzkow geben 185° an.

Eine Lösung von 0,4823 gr in 25 ccm Chloroform gab α_D —58′ in einer 2 dm Röhre, woraus $[\alpha]_D$ —20,0°.

Monomethylcampheryl-ψ-harnstoff.

20 gr Monomethylaminocampher wurden in 50 cc 15 % Salzsäure gelöst und mit 30 gr Kaliumcyanat in 50 cc Wasser gemischt. Zuerst schäumte die Lösung heftig auf; bald aber

liess die Gasentwicklung nach und ein dickes Öl schied sich aus. Nach fünf Minuten wurde mit 20 % Natronlauge übersättigt und gekühlt. Das Öl erstarrte rasch zu Kristallblättchen, die nach zwei Stunden abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen auf Ton wog das Produkt 20 gr. Zur Analyse wurde ein Teil zweimal aus siedendem Wasser umkristallisiert. F. P. 200° unter Zersetzung.

0,1639 gr gab 0,3846 gr CO_2 und 0,1360 H_2O; C = 64,00;
H = 9,22

$C_{12}H_{20}O_2N_2$ verlangt: C = 64,28; H = 8,99 %

0,8155 gr in 25 cc absolutem Alkohol gab α_D 27′ in 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ + 6,9°.

Die Verbindung ist fast unlöslich in siedendem Petroläther, löst sich aber leicht in heissem Benzol, aus dem sie beim Erkalten in grossen gekreuzten Prismen erhalten wird, die im Gegensatze zu der normalen Verbindung nicht verwittern. Essigäther und Aceton lösen leicht. Aus letzterem werden dünne, prismatische Nadeln erhalten. Absoluter Alkohol löst spielend und gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Fällung. Beim Kochen findet langsame Reduktion statt.

Fehlingsche Lösung hat gar keinen Einfluss, sowohl in der Kälte als auch beim Sieden. Beide Verbindungen verhalten sich gleich, und salpetrige Säure, sowie auch essigsaures Hydroxylamin haben unter den bei den nicht methylierten Produkten angegebenen Bedingungen gar keinen Einfluss.

Alkalien bilden aus der normalen Verbindung den Pseudokörper und Säuren verwandeln die Pseudoverbindung in die normale Verbindung zurück.

Ein Gramm der normalen Verbindung wurde vier Tage lang mit 10 % Natronlauge in Berührung gelassen und dann aus Benzol umkristallisiert. Jetzt schmolz sie bei 200°. Ein

Gramm der Pseudoverbindung wurde zwei Wochen lang mit verdünnter Säure behandelt, da es sich zeigte, dass drei Tage die Umwandlung noch nicht bewirken. Nach zwei Wochen wurde abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war jetzt 189°.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

Beide Campherylmethylharnstoffe lösen sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf. Konzentrierte Säure löst unter geringer Temperaturerhöhung. Wird die konzentrierte Schwefelsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, so wird sie gelb, dann orange und dann braunrot.

Setzt man die Erwärmung fort, dann entsteht eine purpurblaue intensive Färbung, welche an die Eisenreaktion der Enolverbindungen erinnert. Verdünnt man jetzt mit Wasser, so schlägt die Farbe in tief Malachitgrün um. Beim Alkalisieren wird die Lösung braun und beim Ansäuern wieder grün. Äther extrahiert nichts, sowohl aus der sauern als auch aus der alkalischen Lösung. Der Farbstoff ist demnach amphoter. Die saure Lösung färbt Wolle an. Beim Waschen schlägt jedoch die grüne Farbe in braun um, sowohl mit Brunnen- wie auch destilliertem Wasser. Mineralsäure stellt die grüne Farbe in der ursprünglichen Intensität wieder her, nicht aber Essigsäure.

Aus dieser Beschreibung der Methylderivate der Campherylcarbamide geht also hervor, dass sie sich sehr ähnlich sind und es bedarf einer ganz genauen Untersuchung, um Löslichkeitsunterschiede zu konstatieren.

Campherylisocyanat (Campherylcarbimid).

25 gr von Rupes Carbamid wurden mit salpetriger Säure behandelt, unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Campherylnitroso-ψ-carbamides angegeben

sind. Sowie das Nitrit hinzugegeben wurde, entwich stürmisch Stickstoff, zuerst ganz frei von nitrosen Gasen. Es entstand eine weisse, kristalline Fällung. Sowie rote Gase zu entweichen anfiengen, wurde kein Nitrit mehr hinzugegeben und nach einer Viertelstunde wurde abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Nach dem vollständigen Trocknen wurden 20 gr fast ganz reines Isocyanat erhalten. Das Umkristallisieren bereitete ziemliche Schwierigkeiten, da die Substanz in indifferenten Lösungsmitteln sehr löslich ist und Alkohol zersetzend einwirkt. Bornylisocyanat kann unter nur 10 % Zersetzung im Dampfstrome destilliert werden, ebenso das später zu besprechende Camphylisocyanat, wobei sich ungefähr die Hälfte des letzteren zersetzt. Campherylisocyanat, obschon äusserst dampfflüchtig, zersetzt sich viel zu rasch vollständig, um auf diese Weise gereinigt werden zu können. Schliesslich wurde die Verbindung in lauem Alkohol gelöst und filtriert. Sofort wurde Wasser hinzugegeben, welches die Substanz in der Form von feinen weissen Nädelchen fällt, die bei 77° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1782 gr gab 0,4458 gr CO_2 und 0,1255 gr H_2O; C = 68,22;
H = 7,87

$C_{11}H_{15}O_2N$ verlangt: C = 68,39; H = 7,77 %

Eine Lösung von 0,4745 gr in 25 cc Chloroform gab α_D $-4^0 51'$ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ $-124,5^0$.

Ein Versuch, eine Nitrosoverbindung aus dem Oxim des Campherylharnstoffes darzustellen, gab auch das Campherylisocyanat.

Das Oxim wurde in Eiswasser suspendiert und mit Salzsäure versetzt. Zu der sauren Lösung wurde festes Natriumnitrit hinzugegeben. Sofort entstand eine tiefblaue Färbung, was jedenfalls der Bildung einer unbeständigen Nitrosoverbindung zuzuschreiben ist. Rasch entwickelte sich Stickstoff und Campherylisocyanat schied sich aus. Die immer noch blaue Lösung schied nach dem Filtrieren unter Verblassen

der Farbe eine weitere Menge des Carbimides aus, leicht erkenntlich an dem Schmelzpunkte und dem durchdringenden Geruche in Wasserdämpfen. Versuche, die Nitrosoverbindung in Eisessig mit Amylnitrit darzustellen, ergaben das gleiche Resultat, indem unter rascher Stickstoffentwicklung das Carbimid entstand.

Das Campherylcarbimid reagiert sehr heftig mit den meisten organischen Aminen, unter Bildung wohldefinierter substituierter Harnstoffe. Bei Anilin und Phenylhydrazin gelang es jedoch nicht, ein kristallisiertes Produkt zu isolieren, obschon beim Zusammenbringen æquimolekularer Mengen des Isocyanates und der Base starke Erwärmung eintrat. Die Ketongruppe des Campherrestes scheint die Ursache der Bildung harziger Produkte zu sein, da Bornylisocyanat viel schönere und leichter zu reinigende Verbindungen mit Basen liefert.

sym.-Campherylpiperidylharnstoff.

5 gr Campherylisocyanat wurden in 20 cc Benzol gelöst und mit 3 gr Piperidin in 10 cc Benzol versetzt. Sofort erwärmte sich die Lösung zum Sieden und nach wenigen Augenblicken schied sich die gebildete Verbindung in kleinen glänzenden Nadeln aus. Nach zwei Tagen wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und aus Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert. Es wurden lange glänzende Nadeln erhalten, die zuerst bei 181^0 schmolzen. Nach einigen Tagen aber verwitterten die Kristalle und schmolzen bei 186^0. Die Mutterlauge schied nach einigen Tagen über 5 cm lange prachtvolle spiessige Nadeln aus.

0,1438 gr gab 0,3642 gr CO_2 und 0,1230 gr H_2O; C = 69,08;
H = 9,50

$C_{16}H_{26}O_2N_2$ verlangt: C = 69,05; H = 9,35%

Eine Lösung von 0,4000 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 1^0 17′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 40,1^0.

Diese Zahl ist identisch mit $[\alpha]_D$ 40° für s.-Bornylpiperidylharnstoff. Die Ketongruppe hat in diesem Falle keinen erkennbaren Einfluss auf das Drehungsvermögen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und heissem Benzol; sie ist unlöslich in Wasser und nur wenig in siedendem Petroläther.

s.-Camphery1bornylcarbamid.

3 gr Camphery1isocyanat wurden in 10 cc Benzol gelöst und mit 3 gr Bornylamin in 10 cc Benzol gemischt. Die Mischung erhitzte sich stark, schied aber keine Kristalle aus. Nach einer Stunde wurde Petroläther hinzugefügt, der die entstandene Verbindung in kleinen Kristallnadeln fällte. Diese wurden auf Ton gestrichen, mit sehr wenig Alkohol gewaschen, und dann aus Benzol und Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung schied sich sehr langsam in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln aus, die bei 305° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen.

0,1457 gr gab 0,3880 gr CO_2 und 0,1318 gr H_2O; C = 72,62;
H = 10,05

$C_{21}H_{34}O_2N_2$ verlangt: C = 72,83; H = 9,83%

Eine Lösung von 0,2987 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 41′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 28,6°.

Das Carbamid ist ziemlich löslich in siedendem Petroläther, aus dem es beim Erkalten in körnigen Agregaten herauskommt. Leicht löslich in Benzol, Essigäther, Alkohol und Aceton, aus dem es in büschelförmigen Kristallgruppen erhalten wird.

s.-Dicampherylharnstoff.

3 gr Camphery1isocyanat wurden in 20 cc Wasser suspendiert, dem einige Tropfen Natronlauge beigegeben wurden, und so lange unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, bis

der penetrante Isocyanatgeruch verschwunden war, was zwei Minuten dauerte. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, ausgewaschen und zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung wurde in strahlig angeordneten kurzen glänzenden Nadeln erhalten, die sich bei 261^0 zersetzen.

0,1157 gr gab 0,2952 gr CO_2 und 0,0924 gr H_2O; C = 69,54; H = 8,87

$C_{21}H_{32}O_3N_2$ verlangt: C = 70,00; H = 8,88 %

0,5020 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 1^0 32′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 38,2^0.

Die Substanz ist unlöslich in heissem Wasser, sehr wenig in siedendem Petroläther, aus dem sie beim Erkalten in kleinen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Aceton, Essigäther, Alkohol und Chloroform lösen reichlich, Benzol nur in der Wärme; beim Abkühlen erhält man verfilzte Nadeln.

Urethane des Camphérylisocyanates.

Bornylisocyanat verbindet sich nicht mit Alkoholen und ist überhaupt auffallend indifferent für eine Substanz dieser Kategorie. Durch Einführung einer ortho-Ketongruppe im Campherylisocyanat wird aber die chemische Aktivität bedeutend erhöht. Warmer Alkohol bildet sofort das entsprechende Urethan, daneben entsteht aber eine beträchtliche Menge von s.-Dicampherylcarbamid.

Methylcampherylurethan.

5 gr Campherylisocyanat wurden in 20 cc reinem Methylalkohol (Kahlbaum) gelöst und einige Wochen im Excicator belassen. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer gallertartigen, gummiähnlichen Masse erstarrt, in der man einige verstreute Nadeln sehen konnte. Eine kleine Probe wurde mit Wasser gekocht, um zu sehen, ob alles Campheryl-

isocyanat verschwunden sei. Keine Spur des charakteristischen Geruches wurde wahrgenommen. Die ganze Masse wurde nun in wenig siedendem Methylalkohol gelöst und filtriert. Dann wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben. Beim Erkalten schieden sich Nadeln von Dicampherylcarbamid aus (F. P. 261°). Aber nach dem Abfiltrieren und weiteren Verdünnen mit Wasser schied sich ein bei 108° schmelzender Körper aus; nach dem Umkristallisieren aus Petroläther war der Schmelzpunkt unverändert. Die Substanz schmilzt bei 108° ohne Zersetzung.

0,2040 gr gab 0,4779 gr CO_2 und 0,1566 gr H_2O; C = 63,89; H = 8,53 %

$C_{12}H_{19}O_3N$ verlangt: C = 64,00; H = 8,44 %

Eine Lösung von 0,2636 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 55′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 43,5°.

Äthylcampherylurethan.

Diese Verbindung wurde genau wie die vorhergehende erhalten, aus Äthylalkohol und Campherylisocyanat. Aus verdünntem Alkohol erhält man grosse durchsichtige Prismen, die bei 88° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1714 gr gab 0,4102 gr CO_2 und 0,1413 gr H_2O; C = 65,27; H = 9,18 %

$C_{13}H_{21}O_3N$ verlangt: C = 65,27; H = 8,78 %

0,5262 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 1° 38′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 38,3°.

Beide Urethane sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigäther. Ziemlich löslich in Benzol und mässig in siedendem Petroläther. Nach dem Schmelzen erstarren sie erst weit unter dem Schmelzpunkte, sind also überschmolzen.

Campheryl-ψ-semicarbazid.

Die Darstellung des freien Campheryl-ψ-semicarbazides bereitete am Anfange grosse Schwierigkeiten, da es in Wasser sehr löslich ist und weil es nicht gelingt, aus der Benzaldehydverbindung durch konzentrierte Salzsäure das Chlorhydrat herzustellen. Meistens ist es aber ganz unnötig die freie Base anzuwenden, da die Kondensation mit Aldehyden und Ketonen leicht in essigsaurer Lösung erfolgt.

35 gr Campherylnitroso-ψ-carbamid wurden in 500 cc Wasser suspendiert und 50 cc Eisessig hinzugefügt. Durch hineingeworfenes Eis wurde die Temperatur auf ungefähr 5^0 C gehalten und im Laufe von einer halben Stunde 25 gr Zinkstaub hinzugefügt und fortwährend umgerührt. Nach einer Stunde war die Nitrosoverbindung bis auf einen kleinen Rest (ca. $^1/_2$ gr) in Lösung gegangen und die filtrierte farblose, klare Lösung wurde auf dem Wasserbade auf ca. 130 cc konzentriert. Die hellgelbe, syrupähnliche Flüssigkeit wurde in einem Becherglase gut gekühlt und mit 75 cc Ammoniak (spez. Gew. 0,880) versetzt. Das Zinkhydroxyd ging vollständig in Lösung und augenblicklich erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei, bestehend aus fettglänzenden Kristallblättchen des Semicarbazides. Es wurde abfiltriert, an der Saugpumpe trocken gesogen und die Verbindung aus wenig siedendem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 8 gr. Die Substanz wurde im Excicator getrocknet und dann aus Chloroform plus etwas Petroläther umkristallisiert. Es resultierten feine schneeweisse Nädelchen, die bei 175^0 sintern und sich bei 193^0 heftig zersetzen.

0,1488 gr gab 0,3194 gr CO_2 und 0,1139 gr H_2O; C = 58,54;
H = 8,50 %

0,1234 gr gab 20,4 cc Stickstoff bei 752 mm und 19^0; N = 18,8 %
0,1644 » » 26,8 » » » 760 » » 20^0; N = 18,7 %
$C_{11}H_{19}O_2N_3$ verlangt: C = 58,66; H = 8,44; N = 18,66 %

Eine Lösung, welche 0,8463 gr in 25 cc Wasser enthielt, gab α_D 0^0 35′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ $8,6^0$.

Diese Lösung wurde mit drei Tropfen Benzaldehyd versetzt und gelinde erwärmt. Das Benzalsemicarbazon schied sich sofort kristallin aus und wurde nach 24 Stunden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,2 gr; also quantitativ. Diese Beobachtung wurde später bei der Bestimmung des Stickoxydules aus dem Campheryl-ψ-semicarbazid verwertet.

Das Campheryl-ψ-semicarbazid ist unlöslich in heissem Petroläther und wenig in Benzol, aus dem es in glänzenden Nadeln kristallisiert, die, wie die Analyse zeigt, Benzol enthalten:

0,1294 gr gab 0,2844 gr CO_2 und 0,0995 gr H_2O; C = 59,94; H = 8,53 %

0,1166 gr gab 0,2538 gr CO_2 und 0,0905 gr H_2O; C = 59,35; H = 8,62 %

$C_{11}H_{19}O_2N_3$ verlangt: C = 58,66; H = 8,44 %

Die zweite Analyse wurde acht Tage nach der ersten ausgeführt; sie zeigt, dass langsam Benzol weggeht.

Die Verbindung ist ziemlich löslich in Chloroform und spielend in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther. In reinem Zustande hält sie sich unbegrenzt lange, in feuchtem Zustande jedoch, besonders in Gegenwart von Ammoniak, oxydiert sie sich rasch, wobei deutlich Camphergeruch auftritt.

Sie ist ganz unflüchtig in Wasserdämpfen und kann der wässerigen Lösung durch Äther oder Chloroform nicht entzogen werden. Chloroform in Gegenwart von Alkalilauge wirkt zersetzend ein, wobei ein äusserst unangenehmer Geruch auftritt, der täuschendähnlich Phenylisocyanid ist.

Heisse Alkalien haben keine Einwirkung und konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen nach dunkelorange geht. Konzentrierte Salzsäure bildet das später zu behandelnde innere Anhydrid (s. Seite 68).

Ferrichlorid oxydiert die Substanz unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines weissen Niederschlages. Platinchlorid gibt kein Doppelsalz, sondern bildet eine tiefbraune Lösung, aus der sich in kurzer Zeit Gasblasen entwickeln. Es entsteht eine schwarze teerige Masse. Versuche, das Platindoppelsalz nach der von Thiele beim Aminoguanidin erfolgreich angewendeten Methode zu bereiten, führten zu keinem Resultate (A. 1892, **285**, 270).

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte energisch reduziert und beim Erwärmen entsteht ein prächtiger Silberspiegel. Es entweicht Campher und in der vom Silber abfiltrierten Lösung kann leicht Cyansilber nachgewiesen werden.

Fehlingsche Lösung hat in der Kälte gar keinen Einfluss; sofort aber beim Erwärmen. Kupferoxydul fällt aus, Stickstoff entweicht und Campher destilliert mit den Wasserdämpfen weg. Wird die abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und mit Alkohol ausgezogen, so entweicht beim Ansäuern mit Mineralsäure massenhaft Cyansäure, leicht erkenntlich an dem stechenden, an Schwefeldioxyd erinnernden Geruch. Cobaltacetat gibt die charakteristische Blaufärbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Das Nitrat des Campheryl-ψ-semicarbazides erhält man am besten aus der Acetonverbindung. Die gut getrocknete reine Verbindung wird in möglichst wenig reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) gelöst, wodurch sie sofort zerlegt wird. Es entsteht ein hellgelber Syrup, der stark nach Aceton riecht. Versetzt man die klare Lösung mit dem 8—10 fachen Volumen trockenen Äthers, so löst sich der Syrup darin auf. Im nächsten Augenblicke jedoch erstarrt die ganze Mischung zu einer durchsichtigen Gallerte, welche sich im Laufe von wenigen Minuten in eine Masse von feinen Nädelchen verwandelt, die bei 130—135° schmelzen und sich heftig zersetzen.

0,1496 gr gaben 25,8 cc Stickstoff bei 758 mm und 20°;
N = 19,68 %

$C_{11}H_{19}O_2N_3 \cdot HNO_3$ verlangt: N = 19,44 %

Das Salz ist unlöslich in Äther und sehr wenig in Essigäther, aus dem es in gekreuzten flachen Nadeln kristallisiert. Alkohol und Wasser lösen spielend. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer, was zeigt, dass eine schwache Base vorliegt.

Das Kupfernitratdoppelsalz wird beim Zusammenbringen einer konzentrierten wässerigen Lösung des Campheryl-ψ-semicarbazidnitrates mit einer konzentrierten alkoholischen Kupfernitratlösung sofort als hellblaues Pulver gefällt. Aus siedendem Alkohol erhält man es in hellblauen, glänzenden Blättchen, die sich bei 168—170° unter Braunfärbung zersetzen.

Es wurden zwei getrennt hergestellte Proben analysiert.

0,1505 gr gab 0,0154 CuO; Cu = 8,17
0,0749 » » 0,0077 » Cu = 8,21

$\{(C_{11}H_{19}O_2N_3)(HNO_3)\}_2Cu(NO_3)_2$ verlangt Cu = 8,31 %

Die Campheryl-ψ-semicarbazone.

```
                N : R
                 .
          CH--------N
        /  |         \
C8H14 <    |          >CO
        \  |         /
          C(OH)-NH
```

Diese Verbindungen entstehen äusserst leicht, wenn die essigsaure Lösung des Campheryl-ψ-semicarbazides mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton zusammengebracht wird. Eine Ausnahme davon macht das Aceton, das sich nur in neutraler, oder noch besser alkalischer Lösung bildet.

Die Campheryl-ψ-semicarbazone zeichnen sich häufig durch die Tendenz aus, sich mit dem Lösungsmittel zu ver-

binden; in verschiedenen Fällen zeigte die Analyse, dass die Aufnahme des Lösungsmittels in einfachem molekularem Verhältnisse erfolgt war.

Benzal-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot N : (CH \cdot C_6H_5) \\ | \\ C(OH) \text{———————} NH \end{array}\right\rangle CO$$

F. P. 222—223°

20 gr des Nitrosocampherylharnstoffes wurden mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, wie schon angegeben, und die farblose klare Lösung mit 10 gr reinem Benzaldehyd geschüttelt. Der grösste Teil des Aldehydes ging sofort in Lösung und beim gelinden Erwärmen verschwand auch der letzte Rest. Fast im gleichen Augenblicke aber entstand eine milchige Trübung, die sich in einer halben Minute zu öligen Tropfen verdichtete und die beim längeren Erwärmen kristallin wurden. Nach zwei Minuten war der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei von verfilzten Nadeln erstarrt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute 20 gr. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Verdünnen noch 3 gr kristalline Benzaldehydverbindung aus. Zusammen 20 + 3 = 23 gr rohe Benzaldehydverbindung. Die Substanz wurde nun dreimal mit Petroläther gewaschen, um allen Benzaldehyd zu entfernen. Dann wurde sie zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, aus welchem schön ausgebildete, sechsseitige, sternförmig angeordnete harte Prismen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt ist gewöhnlich 222—223°, variiert aber etwas je nach der Art des Erhitzens.

0,1806 gr gab 0,4566 gr CO_2 und 0,1242 gr H_2O; C = 68,95; H = 7,64 %

0,1906 gr gab 19,0 cc Stickstoff bei 753 mm u. 18°; N = 13,54 %

$C_{18}H_{23}O_2N_3$ verlangt: C = 69,01; H = 7,34; N = 13,41 %

0,5002 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 16° 50′, im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 420,6°.

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Essigäther und Eisessig. Siedendes Aceton löst nur mässig und gibt beim Erkalten hübsche, gut ausgebildete sechsseitige Prismen. In siedendem Äther und Petroläther ist die Substanz praktisch unlöslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Semicarbazon mit blassgelber Farbe auf. Beim Erwärmen entweicht ein geruchloses Gas und die Lösung färbt sich intensiv Kirschrot. Wird jetzt verdünnt, so entsteht eine braune flockige Fällung. Beim Kochen entweicht Benzaldehyd. Alkalien zersetzen die Verbindung nicht. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht verändert.

Da die Ausbeute an Benzaldehydverbindung sehr gut ist, so wurde versucht, aus ihr das Chlorhydrat herzustellen, ähnlich wie Thiele und Stange (l. c.) aus der Benzaldehydverbindung des gewöhnlichen Semicarbazides das Chlorhydrat der Base bereiteten. Da aber konzentrierte Salzsäure dehydrierend wirkt, so wurde versucht, die Hydrolyse mit verdünnter Säure zu bewirken.

3 gr des reinen Benzal-ψ-semicarbazones wurden mit 15 % Salzsäure drei Stunden lang gekocht und das verdampfende Wasser immer ersetzt. Es entwich fortwährend ein wenig Benzaldehyd, aber nach drei Stunden hörte die Entwicklung auf. Die alkalische Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung unter geringer Campherbildung. Der Rückstand erwies sich aber als 2,9 gr reine, unveränderte Benzaldehydverbindung. Dieser Weg war also nicht geeignet, grössere Mengen des Campheryl-ψ-semicarbazides herzustellen. Alkoholische Salzsäure führte zu dem gleichen Resultate. Der beste Weg, das Campheryl-ψ-semicarbazid in Form eines Salzes zu erhalten, erwies sich über die Acetonverbindung, deren Ausbeute leider nur 60—65 % beträgt.

m.-Nitrobenzaldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \\ | \\ C(OH) \text{————————} NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 218-220^0$$

Die Lösung von essigsaurem Campheryl-ψ-semicarbazid, erhalten durch Reduktion von 5 gr Nitrosoverbindung, wurde mit 3 gr m.-Nitrobenzaldehyd erwärmt. Der Aldehyd ging in Lösung und sofort nachher erstarrte die ganze Lösung zu einem hellgelben Kristallbrei. Ausbeute 6 gr. Die Substanz wurde zweimal aus sehr viel siedendem Alkohol umkristallisiert, aus dem sie in federleichten, feinen, schwefelgelben Nädelchen erhalten wird. Schmelzpunkt 218—220° unter heftiger Zersetzung.

0,1214 gr gab 0,2681 gr CO_2 und 0,0723 gr H_2O; C = 60,22; H = 6,62 %

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ verlangt: C = 60,33; H = 6,14 %

Die Verbindung ist praktisch unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Siedender Alkohol löst spärlich und Eisessig und Pyridin mässig leicht.

0,1019 gr in 25 cc Pyridin gab α_D 0° 10′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 20,4°; 0,2733 gr in 25 cc Eisessig gab α_D 1° 50′, in der gleichen Röhre, woraus $[\alpha]_D$ 84,1°.

Die Substanz gleicht nach der Beschreibung von Thiele und Stange (l. c.) sehr der entsprechenden Verbindung des Semicarbazides, löst sich aber ungleich dieser nicht in Alkalien auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz unter leichter Temperaturerhöhung. Beim Erwärmen entweicht ein geruchloses Gas und die Lösung wird schön orangerot. Beim Verdünnen entsteht ein flockiger, brauner Niederschlag und beim Kochen entweicht m-Nitrobenzaldehyd.

Salicylaldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \\ | \\ C(OH) \text{------------------} NH\end{array}\right>CO \qquad \text{F. P. } 212^0$$

Die Lösung von Semicarbazid, hergestellt aus 5 gr Nitrosoverbindung, wurde unter leichtem Erwärmen mit 2,5 gr Salicylaldehyd geschüttelt. Sofort schied sich das Semicarbazon in Form eines weissen kristallinen Niederschlages aus, der nach dem Trocknen 6,5 gr wog.

Die Verbindung löst sich spielend in kaltem Alkohol, fällt aber sofort wieder als voluminöser Niederschlag aus, der sich in heissem Alkohol leicht löst. Beim Erkalten kristallisieren lange, breite, glänzende Nadeln aus. In dieser Form sintert die Verbindung bei 206⁰ und zersetzt sich heftig bei 212⁰.

Die Substanz wurde 14 Tage im Excicator belassen und dann analysiert. Es zeigte sich, dass sie genau ½ Molekül Wasser enthielt. Nach dem Trocknen im Dampfschrank war sie lösungsmittelfrei.

I. Aus Alkohol kristallisiert:

0,1424 gr gab 0,3321 u. 0,0959 gr H_2O; C = 63,60; H = 7,48 %
0,1486 » » 0,3464 » 0,1028 » » C = 63,57; H = 7,68 %
0,1751 gr gab 19,0 cc Stickstoff bei 752 mm u. 20⁰; N = 12,28 %
0,1782 » » 19,4 » » » 754 » » 20⁰; N = 12,35 %
$C_{18}H_{23}O_3N_3(\frac{1}{2}H_2O)$ verlangt: C = 63,90; H = 7,10; N = 12,42 %

II. Nach dem Trocknen im Dampfschrank:

0,1001 gr gab 0,2402 gr CO_2 und 0,0622 gr H_2O; C = 65,44; H = 6,90 %
Berechnet für $C_{18}H_{23}O_3H_3$: C = 65,65; H = 7,00 %

0,4130 gr der wasserhaltigen Substanz in 25 cc Chloroform gab α_D 8⁰ 54′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 269,4⁰; für trockene Substanz berechnet $[\alpha]_D$ 276,8⁰, was ziemlich gut

mit dem Resultate übereinstimmt, welches für dampfschrank-trockene Substanz gefunden wurde: 0,1406 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 3° 11′, woraus $[\alpha]_D$ 283,0°.

Das Salicylal-ψ-semicarbazon löst sich leicht in Chloroform, Essigäther, Eisessig und Aceton. Petroläther löst nur wenig und beim Erkalten kommen kleine Platten heraus. Wässerige Alkalien lösen leicht auf, welche Eigenschaft der freien Hydroxylgruppe zugeschrieben werden muss; Säuren fällen die Substanz wieder aus. Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

Anisaldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \\ | \\ C(OH) \text{———————————} NH \end{array}\right\rangle CO$$

F. P. 234°

4 gr essigsaures ψ-Semicarbazid wurden mit 3 gr Anisaldehyd gelinde erwärmt. Sofort schied sich das Semicarbazon in kristalliner Form aus. Ausbeute 5 gr. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Alkohol umkristallisiert, aus dem sie in schönen, glänzenden, sechseckigen Platten erhalten wird. Bei 230° sintert die Substanz und zersetzt sich heftig bei 234°.

0,1790 gr gab 0,4333 gr CO_2 und 0,1252 gr H_2O; C = 66,02; H = 7,77 %

$N_3C_{19}H_{25}O_3$ verlangt: C = 66,43; H = 7,34 %

0,4898 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 17° 15′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 440,2°.

Das ψ-Semicarbazon ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Aceton und siedendem Alkohol; unlöslich in siedendem Petroläther.

Die Farbenreaktion ist mit konzentrierter Schwefelsäure genau wie diejenige der Benzaldehydverbindung, nur mehr orange.

Piperonal-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{c}O\\O\end{array}\right\rangle CH_2) \\ | \\ C(OH)\text{————————————}NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 229^0$$

Die Lösung, erhalten durch Reduktion von 6 gr Nitrosoverbindung, wurde mit 3 gr Heliothropin erwärmt. Der Aldehyd löste sich auf und nach wenigen Sekunden fiel das ψ-Semicarbazon kristallin aus. Ausbeute 5 gr. Es wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und in glänzenden, harten Prismen erhalten, die bei 220^0 erweichen und sich bei 229^0 zersetzen.

0,2031 gr gab 0,4711 gr CO_2 und 0,1179 gr H_2O; C = 63,26; H = 6,45 %

$C_{19}H_{23}O_4N_3$ verlangt: C = 63,87; H = 6,44 %

0,3028 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 10^0 54′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 450,0^0.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther; aus letzterem kristallisiert sie in seidenglänzenden Nadeln. Alkohol löst nur in der Hitze.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt ganz analoge Erscheinungen wie beim Anisaldehyd-ψ-semicarbazon.

Vanillin-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot \{N : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)\} \\ | \\ C(OH)\text{————————————}NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 219^0$$

Das ψ-Semicarbazon, das ganz wie die vorhergehenden hergestellt wurde, war zuerst ölig. Durch wiederholtes Waschen mit wenig verdünntem Alkohol gelang es aber leicht, die Verbindung rein zu erhalten. Aus Alkohol erhält

man warzenförmige Kristallagregate, die angenähert ein Molekül Alkohol enthalten. In Benzol löst sich die Vanillinverbindung spielend auf, um im nächsten Augenblicke wieder auszufallen. In diesem Zustande benötigt man ungefähr 700 cc Benzol, um 5 gr Substanz in Lösung zu bringen. Auch aus diesem Lösungsmittel kristallisiert die Substanz mit Benzol, jedoch konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden, indem die Analysen darauf hinwiesen, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Teil des Kristallbenzoles weggeht.

I. Aus Benzol kristallisiert:

0,2266 gr gab 19,8 cc Stickstoff bei 742 mm u. 19°; N = 9,80 %
0,1755 » » 15,4 » » » 748 » » 20°; N = 9,88 %
0,1765 gr gab 0,4345 gr CO_2 und 0,1144 gr H_2O; C = 67,15; H = 7,20 %
$C_{19}H_{25}O_4N_3$ verlangt: C = 63,51; H = 6,96; N = 11,70 %
$C_{19}H_{25}O_4N_3, C_6H_6$ verlangt: C = 68,65; H = 7,09; N = 9,61 %

II. Aus Alkohol kristallisiert und bei 80° getrocknet:

0,1460 gr gab 0,3292 gr CO_2 und 0,0969 gr H_2O; C = 61,50; H = 7,37 %
$C_{19}H_{25}O_4N_3$ verlangt: C = 63,51; H = 6,96 %
$C_{19}H_{25}O_4N_3, C_2H_6O$ verlangt: C = 62,22; H = 7,65 %

Die Verbindung schmilzt bei 219° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, und zeigt eine ausgesprochene Tendenz, sich mit Lösungsmitteln zu verbinden. 0,2268 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 5° 36′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 308,6°, oder $[\alpha]_D$ 375° angenähert für benzolfreie Substanz.

Cumolaldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7) \\ | \\ C(OH) \text{ --------------- } NH \end{array}\right\rangle CO$$

F. P. 229°

Eine essigsaure Lösung, entsprechend 5 gr Nitrosoverbindung, wurde mit 2,5 gr Cumolaldehyd geschüttelt. Der ölige Niederschlag, der rasch ausfiel, wurde beim Behandeln mit wenig Alkohol rasch kristallin, hielt jedoch den charakteristischen Cumolgeruch hartnäckig bei. Es wurden 3 gr eines hellgelben Kristallpulvers erhalten, das aus Alkohol in kleinen weissen Kristallen erhalten wurde. Schmelzpunkt 229^0.

0,1434 gr gab 0,3675 gr CO_2 und 0,1111 gr H_2O; C = 69,89; H = 8,60 %

0,1862 gr gab 0,4744 gr CO_2 und 0,1433 gr H_2O; C = 69,48; H = 8,55 %

$C_{21}H_{29}O_2N_3$ verlangt: C = 70,99; H = 8,17 %

$C_{21}H_{29}O_2N_3$, C_2H_6O verlangt: C = 68,82; H = 8,73 %

0,2996 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 9^0 20′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 390,0^0, was angenähert $[\alpha]_D$ 415^0 für lösungsmittelfreie Substanz entspricht. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; wenig in Äther und fast gar nicht in Petroläther.

Zimmtaldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

```
       CH · N · (N : CH · CH : CH · C6H5)
      /|                                \
C8H14< |                                 >CO
      \|                                /
       C(OH)---------------------------NH        F. P. 219°
```

Da das optische Drehungsvermögen dieser Verbindung aussergewöhnlich hoch ist, so wurde behufs genauerer Untersuchung eine grössere Menge davon hergestellt. 20 gr Campherylnitroso-ψ-harnstoff wurden mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und die filtrierte, 200 cc betragende Lösung mit 10,5 gr Zimmtaldehyd erwärmt. Der Aldehyd ging in Lösung und nach einer halben Minute schied sich ein hellgelbes, zähes Öl aus. Es wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt wurde die Mutterlauge weggegossen und mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt.

Es schieden sich noch 3 gr reines, weisses Zimmtaldehyd-ψ-semicarbazon aus, welches für sich verarbeitet wurde.

Das zähe Öl wurde mit Wasser durchgeknetet, wodurch es zu einem bröckeligen Teig erstarrte, der stark nach Zimmtaldehyd roch. Diese Masse wurde nun mit wenig Alkohol verrieben und abgenutscht. Nach dieser Behandlung resultierte ein gelbliches Kristallpulver. Ausbeute 15 gr. Zusammen also 15 + 3 = 18 gr.

Die 15 gr Semicarbazon wurden nun noch einmal mit Alkohol behandelt und das Verfahren mit Benzol zweimal fortgesetzt. Trotzdem roch die Substanz deutlich nach Zimmtaldehyd. Nun wurde die Substanz in 500 cc Benzol gelöst. Beim Übergiessen mit Benzol ging die Verbindung sofort in Lösung und fiel sofort wieder aus. Dieses Verhalten ist, wie die Analyse zeigt, der Aufnahme von Kristallbenzol zuzuschreiben.

Eine andere Probe der Zimmtaldehydverbindung wurde daher gar nicht mit Benzol in Berührung gebracht und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Aus der Benzollösung kristallisierte die Verbindung in kleinen, hellgelben Oktaedern, die im Sonnenlichte in kurzer Zeit farblos wurden. Die Substanz schmilzt, benzolhaltig und benzolfrei, bei 219° unter Zersetzung.

I. Aus Alkohol kristallisiert:

0,1578 gr gab 0,4096 gr CO_2 und 0,1070 gr H_2O; C = 70,79; H = 7,52 %

$C_{20}H_{25}O_2N_3$ verlangt: C = 70,80: H = 7,37 %

II. Aus Benzol kristallisiert:

0,2055 gr gab 0,5066 gr CO_2 und 0,1415 gr H_2O; C = 74,40; H = 7,65 %

$C_{20}H_{25}O_2N_3$ verlangt: C = 70,80; H = 7,37 %

$C_{20}H_{25}O_2N_3$, C_6H_6 verlangt: C = 74,82; H = 7,43 %

Diese Probe wurde vor der Analyse zwei Stunden an der Luft liegen gelassen, aber nicht im Excicator getrocknet.

Mit der benzolhaltigen Verbindung wurde nun eine Reihe von polarimetrischen Untersuchungen vorgenommen.

Es wurden immer 25 cc Chloroform angewendet und das 2 dm Rohr.

0,2604 gr gab α_D 8° 43′, woraus $[\alpha]_D$ 418,4° oder für lösungsmittelfreie Substanz $[\alpha]_D$ 514,4°. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und das Drehvermögen wieder bestimmt.

0,2983 gr gab α_D 10° 10′, woraus $[\alpha]_D$ 425,0°. Daraus folgt, dass das Benzol so fest mit der Substanz verbunden ist, dass praktisch nichts verloren geht, wenn eine Chloroformlösung des benzolhaltigen ψ-Semicarbazones verdampft wird. Nun wurde die benzolhaltige Substanz drei Stunden lang auf 90° erwärmt und dann wieder untersucht. 0,2014 gr gab α_D 8° 30′, woraus $[\alpha]_D$ 527,5°. Als die Verbindung 12 Stunden auf 90° erwärmt worden war, zeigte es sich, dass teilweise Racemierung eingetreten war. 0,2138 gr gab α_D 8° 16′, woraus $[\alpha]_D$ 483,0°.

Das Material, welches $[\alpha]_D$ 527,5° besass, wurde nun in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, immer im 2 dm Rohr.

Gewicht gr	α_D	Lösungsmittel		$[\alpha]_D$
0,2106	+ 10° 12′	25 cc Äther	woraus	+ 605,4°
0,1751	+ 4° 38′	25 cc CS_2	»	+ 330,7°
0,2011	+ 2° 36′	25 cc Aceton	»	+ 161,6°
0,2247	+ 1° 55′	25 cc Alkohol	»	+ 106,6°
0,2046	+ 1° 36′	25 cc Eisessig	»	+ 96,3°
0,2094	— 0° 51′	25 cc Pyridin	»	— 53,7°

Einige andere Experimente wurden mit der benzolhaltigen Substanz durchgeführt und die Werte für benzolfreie Verbindung jeweils errechnet.

0,2172 gr in 25 cc Brombenzol gab α_D 355,9°, oder angenähert berechnet $[\alpha]_D$ 437,8°. 0,1160 gr gab in 20 cc Nitromethan α_D 2° 54′, woraus $[\alpha]_D$ 250,0°, entsprechend $[\alpha]_D$ 307,5°

für lösungsmittelfreie Verbindung. 0,2459 gr gab α_D 9° 1′ in 20 cc Phenetol, woraus $[\alpha]_D$ 366,7°, oder berechnet für benzolfreie Substanz $[\alpha]_D$ 451,1°.

Die Lösung des ψ-Semicarbazones in Aceton schied beim langsamen Verdunsten grosse, ½ cm lange durchsichtige Oktaeder aus, die nach einigen Sekunden, nachdem sie der Mutterlauge entzogen waren, undurchsichtig wurden, ohne jedoch den Glanz zu verlieren. Schliesslich sahen sie wie Porzellan aus. Tetrachlorkohlenstoff löst nur schwierig und scheidet beim Erkalten diamantglänzende, schön ausgebildete Oktaeder aus, die aber bei 209° schmelzen, also 10° tiefer als die aus Alkohol oder Benzol kristallisierte Verbindung. Das Zimmtaldehydderivat ist unlöslich in Petroläther und wenig in Benzol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit pikringelber Farbe, die beim Erwärmen nach Orange und zuletzt nach Carmin geht. Beim Verdünnen entsteht ein flockiger, brauner Niederschlag und beim Kochen entweicht Zimmtaldehyd.

Furfuraldehyd-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : CH \cdot C_4H_3O) \\ | \\ C(OH) \text{———————} NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 222^0$$

4 gr essigsaures ψ-Semicarbazid wurden mit 2 gr Furfuraldehyd geschüttelt. Die klare Lösung trübte sich fast augenblicklich und in wenigen Sekunden fiel das Semicarbazid kristallin aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren wurde die Verbindung in flachen, durchsichtigen, rhombischen Prismen erhalten, die leicht verwittern. Bei 222° erfolgt die Zersetzung, ohne dass die Substanz gänzlich schmilzt.

0,2185 gr gab 0,5064 gr CO_2 und 0,1412 gr H_2O; C = 63,21; H = 7,18%

$C_{16}H_{21}O_3N_3$ verlangt: C = 63,36; H = 6,93%

0,2301 gr in 25 cc absolutem Alkohol gab α_D 1° 51′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 100,5°. 0,1004 gr in 25 cc Chloroform gab α_D 4° 2′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 502,2°.

Die Verbindung ist unlöslich in Petroläther, wenig in Äther, leicht in warmem Alkohol und Essigäther. Leicht in Chloroform, Eisessig und Aceton.

Aceton-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot \{N : C(CH_3)_2\} \\ | \\ C(OH) \text{———————} NH \end{array}\right>CO \qquad \text{F. P. } 217^0$$

Diese Verbindung wurde in beträchtlicher Menge dargestellt (über 400 gr), da sie das Ausgangsmaterial für das Campherylazoïmid ist. Die Acetonverbindung kann nicht in essigsaurer Lösung hergestellt werden; erst auf Zusatz von Ammoniak erfolgt die Kondensation spontan.

Zur Herstellung einer grösseren Menge der Verbindung wird am besten wie folgt verfahren:

50 gr trockene Nitrosoverbindung werden in einem grossen, einen Liter fassenden Mörser mit 100 cc Wasser und 80 cc Eisessig zu einem zarten Brei verrieben und, unter Kühlung durch hinzugegebenes Eis, mit 50—60 gr Zinkstaub versetzt. Man rührt fortwährend mit dem Pistill um und zerdrückt alle entstehenden Klumpen. Nach $^3/_4$—1 Stunde ist alle Nitrosoverbindung verschwunden; man filtriert ab und wäscht den Zinkschlamm gut mit heissem Wasser aus. Die Lösung soll etwa 300 cc betragen und klar und farblos sein. Jetzt versetzt man ohne Kühlung mit 120 cc Ammoniak (spez. Gew. 0,880), wodurch das Zink gelöst wird. Das Semicarbazid fällt zum Teil aus, so dass die Lösung manchmal ganz fest wird. Zu diesem Brei gibt man nun 70 cc Aceton, worauf alles in Lösung geht. Nach wenigen Sekunden aber fangen sich lange Nadeln an auszuscheiden und nach ein bis zwei Minuten erstarrt die Mischung zu einem Kuchen von

weissen, seidenglänzenden Nadeln. Nach dem Abkühlen werden diese trocken gepumpt, mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen ist die Substanz chemisch rein und kann direkt auf das Nitrat verarbeitet werden. Ausbeute 35 gr. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung gibt mit Benzaldehyd noch 5—6 gr Benzaldehydverbindung, die aber nicht bequem verwendbar ist, da sie, wie erwähnt, nur äusserst schwierig hydrolisiert werden kann.

Zur Analyse wurden 10 gr zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und in glänzenden Nädelchen erhalten, die bei 217° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

0,1649 gr gab 0,3823 gr CO_2 und 0,1319 gr H_2O; C = 63,22; H = 8,88 %

$C_{14}H_{23}O_2N_3$ verlangt: C = 63,39; H = 8,68 %

0,1098 gr in 25 cc Chloroform gab α_D — 1° 39′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ — 187,8°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Essigäther, Chloroform und Äther, mässig in Aceton und Alkohol, wenig in Benzol, und gar nicht in Petroläther.

Heisse, wässerige Alkalien haben keinen Einfluss, verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung aber sofort in ihre Komponenten, wobei Aceton entweicht; die alkalisch gemachte Lösung reduziert Fehlingsche Lösung unter Campherbildung.

Campherchinon-Campheryl-ψ-semicarbazon.

```
         CH · N · (N : C10H14O)
       ╱ |                    ╲
C8H14 <  |                     >CO
       ╲ |                    ╱
         C(OH)—————————————NH          F. P. 234°
```

4 gr ψ-Semicarbazid wurden in 20 cc 50 % Essigsäure gelöst und mit 4 gr Campherchinon versetzt. Das nach zwei Minuten gefällte ölige Semicarbazon wurde rasch körnig und kristallin. Nach dem Trocknen wurde es mit Petroläther

behandelt, um das Chinon zu entfernen. Aus Methylalkohol erhält man die Substanz in seidenglänzenden, leichten, schwefelgelben Nadeln, die sich bei 234° zersetzen.

0,1126 gr gab 0,2785 gr CO_2 und 0,0861 gr H_2O; C = 67,45; H = 8,49 %
$C_{21}H_{31}O_3N_3$ verlangt: C = 67,56; H = 8,31 %

0,2354 gr in 25 cc Chloroform gab α_D — 5° 55′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ — 314,2°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und sehr wenig in siedendem Benzol; ziemlich leicht aber in heissem Aceton, Essigäther, Methyl- und Äthylalkohol.

p.-Benzochinon-Campheryl-ψ-semicarbazon.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot N \cdot (N : C_6H_4O) \\ | \\ C(OH) \text{———————} NH \end{array}\right\rangle CO \qquad \text{F. P. } 197^0$$

Eine Lösung von 4 gr ψ-Semicarbazid wurde mit 2 gr p.-Benzochinon in 10 cc Eisessig versetzt. Es entstand eine dunkelrotbraune Lösung. Sie wurde eine Minute in siedendem Wasser erwärmt, worauf sich plötzlich dunkelgelbe, glitzernde Blättchen ausschieden. Jetzt wurde mit 20 cc Wasser verdünnt und filtriert. Ausbeute 2,5 gr. Die Verbindung wurde aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert und in langen, dunkelstrohgelben Nadeln erhalten, die einen schwachen, violetten Reflex haben. F. P. 197° unter Zersetzung.

0,1364 gr gab 0,3221 gr CO_2 und 0,0829 gr H_2O; C = 64,40; H = 6,75 %
0,1195 gr gab 14,5 cc Stickstoff bei 20° u. 746 mm; N = 13,32 %
$C_{17}H_{21}O_3N_3$ verlangt: C = 64,76; H = 6,66; N = 13,33 %

Die Substanz ist unlöslich in siedendem Petroläther, wenig in siedendem Benzol und warmem Äther. Mässig löslich in kaltem Eisessig und leicht in Pyridin. Eine Löslich-

keitsbestimmung in Chloroform ergab, dass 2500 cc ungefähr 1 gr bei 20° lösen.

0,1018 gr in 20 cc Pyridin gab α_D — 10° 42′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ — 1051°. 0,1011 gr in 75 cc Aceton gab α_D — 2° 50′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ wieder 1051°. 0,0164 gr in 50 cc Chloroform gab α_D — 0° 42′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ — 1067°, und 0,0233 gr in 25 cc absolutem Alkohol gab α_D — 1° 1′, woraus $[\alpha]_D$ — 545°, also nahezu die Hälfte der vorigen Resultate.

Das Anhydrid des Campheryl-ψ-semicarbazides.

```
             CH——NH
            / |  /   \
   C8H14 <    | NH    > CO
            \ | /    /
             C———NH
```

F. P. 276°

Das Anhydrid wird aus dem ψ-Semicarbazid durch Entzug von einem Molekül Wasser mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Bei einem Versuche, der am Anfange dieser Arbeit unternommen wurde, um aus dem Campheryl-ψ-semicarbazid das Camperylhydrazin zu erhalten, wurde das Anhydrid zuerst erhalten. Damals glaubte ich, dass dem Campheryl-ψ-semicarbazid die normale Struktur zukomme: $C_{10}H_{15}O \cdot N \cdot NH_2 \cdot CONH_2$, und versuchte daher, das Hydrazin durch Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure zu erhalten, analog wie v. Brüning das Methylhydrazin aus dem Methylsemicarbazid erhielt (A. 1889, **253**, 7).

Die essigsaure Lösung von Campheryl-ψ-semicarbazid aus 20 gr Nitrosoverbindung wurde daher konzentriert und mit viel konzentrierter Salzsäure acht Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit gab aber beim Destillieren mit Dampf gar nichts, dagegen entstand in der Flüssigkeit ein Niederschlag eines Körpers, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 276° schmolz und sich

als das Anhydrid des Campheryl-ψ-semicarbazides erwies. Die Substanz sublimiert in feinen, weissen Nadeln. Der Dampf verdichtet sich in der Luft zu einer Art «philosophischer Wolle». Lässt man die geschmolzene Substanz auf einem Spatel erstarren, so sendet sie im Augenblicke ihrer Verfestigung plötzlich lange, glänzende Nadeln aus, so dass sie wie von einem Flaume bedeckt ist.

Am einfachsten erhält man das Anhydrid durch Verdampfen von einem Teil Acetonverbindung mit dem fünffachen Volumen konzentrierter Salzsäure. Man erhält eine theoretische Ausbeute, was beim langen Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht der Fall ist, da ein grosser Teil zerstört wird.

Die Substanz, aus Alkohol kristallisiert, stellt harte Platten dar, die bei 276° ohne Zersetzung schmelzen. Alle Versuche, die Substanz zu methylieren, oder zu benzoylieren (nach Schotten-Baumann), misslangen.

I. Sublimierte Substanz:

0,1920 gr gab 0,4504 gr CO_2 und 0,1454 gr H_2O; C = 63,98; H = 8,41 %

0,1045 gr gab 18,5 cc Stickstoff bei 770 mm und 25°; N = 20,58 %

II. Aus Acetonverbindung erhalten:

0,1660 gr gab 0,3878 gr CO_2 und 0,1238 gr H_2O; C = 63,71; H = 8,29 %

0,1515 gr gab 0,3534 gr CO_2 und 0,1171 gr H_2O; C = 63,61; H = 8,58 %

$C_{11}H_{17}N_3O$ verlangt: C = 63,77; H = 8,21; N = 20,29 %

Das sublimierte Anhydrid schmilzt bei 280°. Es ist wenig löslich in Alkohol, aus dem es in feinen Nadeln kristallisiert. Konzentrierte Salzsäure löst leicht und Wasser fällt die Substanz wieder aus. Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol lösen mässig leicht. Fehlingsche Lösung wirkt gar nicht ein.

0,1011 gr aus Acetonverbindung gab α — 1° 53′ in 20 cc Chloroform und im 2 dm Rohr, woraus [α] — 186,2°.

Eine andere Probe des Anhydrides scheint racemiert zu sein, infolge der langen Einwirkung von konzentrierter Salzsäure (fast fünf Monate). 0,1123 gr gab in 25 cc Chloroform $[\alpha]_D$ — 92,7° aus α_D — 0° 50′ im 2 dm Rohr. Dieses Anhydrid schmilzt bei 274—275° und kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und nicht in Platten.

0,1950 gr gab 0,4528 gr CO_2 und 0,1477 gr H_2O; C = 63,33;
H = 8,41

0,1675 gr gab 30,2 cc Stickstoff bei 766 mm und 20°;
N = 20,30 %

$C_{11}H_{17}ON_3$ verlangt: C = 63,77; H = 8,21; N = 20,29

Die Substanz mit $[\alpha]_D$ 186,2° wurde mit Zinkacetat und konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade während drei Tagen erwärmt und das Drehvermögen wieder bestimmt; jetzt war $[\alpha]_D$ — 181,5°, was auf Racemierung hinweist. Es wurde nicht erwartet, dass $[\alpha]_D$ — 92,7° erreicht würde, da ja dieses Anhydrid viel längere Zeit mit Salzsäure in Berührung gewesen war.

Campherylazoïmid.

```
      CH · N——N
     /|     \  //
C8H14 |      N
     \|
      CO            F. P. 67°
```

35 gr Campheryl-ψ-semicarbazidnitrat wurden in 200 cc Wasser gelöst und mit Eis gekühlt. Zu dieser klaren Lösung wurden 8 gr Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei jedesmal kräftig umgerührt wurde. Schon die erste Menge des Nitrites erzeugte eine weisse, milchige Trübung, ohne dass sich Gas entwickelte. Es schied sich ein öliger Niederschlag aus. Plötzlich, als ungefähr die Hälfte des Nitrites angewendet worden war, entstand eine flockige, kri-

stallinische Fällung und das Öl erstarrte bald zu einer Kristallmasse. Nach und nach entwich Cyansäure und gegen das Ende der Reaktion war die Gasentwicklung sehr heftig. Nach einer Stunde wurde abfiltriert und das alkalisch gemachte Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Mit Cobaltacetat in alkoholischer Lösung entstand sofort die für Cyansäure charakteristische blaue Färbung. Beim Ansäuern eines Teiles des konzentrierten Filtrates entstand der schwefeldioxydähnliche Geruch, der für Cyansäure charakteristisch ist.

Das gefällte Azoïmid (22 gr = 90 % der Theorie) wurde zuerst mit Methylalkohol gewaschen und dann zweimal aus heissem Alkohol umkristallisiert. Es entstehen grosse, breite Nadeln, die sich zu Platten vereinigen. Schmelzpunkt 67°. Die Substanz kristallisiert trotz des niedern Schmelzpunktes äusserst leicht. Im dunkeln bleiben die Kristalle durchsichtig und unverändert. Diffuses Tageslicht färbt sie langsam lila, und direktes Sonnenlicht trübt die Kristalle im Laufe von wenigen Minuten. Der Schmelzpunkt der Substanz bleibt aber unverändert. Es scheint Dimorphismus vorzuliegen.

0,1830 gr gab 0,4163 gr CO_2 und 0,1334 gr H_2O; C = 62,04;
H = 8,09 %

0,1626 gr gab 0,3684 gr CO_2 und 0,1179 gr H_2O; C = 61,78;
H = 8,05 %

0,1574 gr gab 29,9 cc Stickstoff bei 762 mm und 20°;
N = 21,79 %

$C_{10}H_{15}ON_3$ verlangt: C = 62,17; H = 7,77; N = 21,76 %

Die Substanz ist leicht dampfflüchtig und besitzt einen angenehmen, campherähnlichen Geruch. Fehlingsche Lösung bleibt unverändert, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Brom wirkt nicht ein. Das Azoïmid ist mässig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. Leicht löslich in Essigäther, Aceton und Petroläther. Die Bestimmungen des Drehvermögens wurden in je 25 cc Lösungsmittel im 2 dm Rohr vorgenommen.

Gewicht gr	Lösungsmittel	α_D	$[\alpha]_D$
0,2608	Benzol	— 7° 20′	— 351,5°
0,2632	absoluter Alkohol	— 5° 55′	— 284,2°
0,2663	Aceton	— 5° 50′	— 279,4°
0,2589	Chloroform	— 5° 6′	— 246,2°

Alle Versuche, aus dem Azoïmid die Stickstoffwasserstoffsäure zu isolieren, misslangen. Die Substanz wurde mit 20 % Schwefelsäure gekocht mit aufgesetztem Rückflusskühler, an dessen oberem Ende ein Kaliapparat befestigt war. Keine Spur von Stickstoffwasserstoffsäure ging über. 50 % Schwefelsäure verkohlt die Substanz, ohne Stickstoffwasserstoffsäure zu eliminieren. In beiden Fällen war keine Spur von Campherchinon zu beobachten. Wässerige Alkalien hydrolisieren die Substanz aber rasch beim Kochen und Campherchinon tritt auf, das durch den Schmelzpunkt leicht identifiziert wurde. In der wässerigen Lösung fand sich aber kein Azoïmid. Die Substanz wurde in einer zugeschmolzenen Röhre mit alkoholischem Silbernitrat auf 100° erwärmt; mit Wasser, das 5 % Silbernitrat enthielt, gekocht. In beiden Fällen entstand ein Silberspiegel, aber kein Azoiminosilber. Die Substanz wurde in Eisessig gelöst und gekühlt. Es wurde NO_2 eingeleitet, in der Hoffnung, dass ein Nitroderivat entstehe, das sich vielleicht hydrolysieren liesse. Das Stickstoffdioxyd wirkte gar nicht ein.

Reduktion mit Zink und Essigsäure. 3 gr des Azoïmides wurden in 30 cc Eisessig gelöst und mit 5 gr Zinkstaub erwärmt. Nach 12 Stunden wurde abfiltriert, mit Kali übersättigt und der gefällte Aminocampher in das Rupesche Carbamid und dann in das Isocyanat verwandelt. F. P. 77°.

Reduktion mit Zinnchlorür. Das Campherylazoïmid ist nicht viel löslicher in konzentrierter Salzsäure als in Wasser. Wird zu dieser Lösung Zinnchlorür gegeben, so entwickelt sich langsam Stickstoff und die Substanz löst sich

allmählich auf. Die Reaktion führt zu Aminocampher und $^2/_3$ des Stickstoffes werden frei.

0,2477 gr wurden in einem Nitrometer zersetzt und der Stickstoff über Kalilauge aufgefangen. Es resultierten 31,9 cc Stickstoff bei 773 mm und 25°; N = 14,64 %. $C_{10}H_{15}ON_3$ verlangt für $^2/_3$ N = 14,51 %.

Um den Aminocampher zu identifizieren, wurden 3 gr des Azoïmides in 20 cc konzentrierter Salzsäure suspendiert und mit 5 gr Zinnchlorür versetzt. Nach 24 Stunden wurde mit 50 % Kalilauge übersättigt, der Aminocampher mit Äther extrahiert, filtriert, und die ätherische Aminocampherlösung mit Kohlendioxyd gefällt. Das Carbonat wurde in Rupes Carbamid und in das Camphersylisocyanat übergeführt.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Wenn das Campherylazoïmid mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird, zersetzt es sich mit grosser Heftigkeit. $^2/_3$ des Stickstoffes werden sofort frei und die saure Lösung, die farblos bleibt, enthält Ammoniak. Die Reaktion wurde mit einer gewogenen Menge ausgeführt. Die Substanz wurde in einer weithalsigen Flasche, welche mit einem Nitrometer verbunden war, zersetzt. 0,2328 gr gab 28,6 cc Stickstoff bei 770 mm und 22°; N = 14,10 %. $C_{10}H_{15}O \cdot N_3$ verlangt für $^2/_3$ N = 14,51 %. Die Stickstoffmenge ist also die gleiche wie bei der Reaktion mit Zinnchlorür.

α-Iminocampher (Campherchinonmonimid).

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C:NH \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

F. P. ?

Wenn eine alkoholische Lösung des Campherylazoïmides mit alkoholischem Kali zusammentrifft, so findet sofort eine heftige Reaktion statt, indem stürmisch Stickstoff entweicht. Wird die alkoholische Lösung eingedampft, so wird sie blass-

gelb, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, welches rasch erstarrt. Die Substanz ist löslich in heissem Wasser und spielend in kaltem Alkohol; sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und auch ammoniakalische Silberlösung ist ohne Einfluss. Sowie aber einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben werden, so wird die wässerige Lösung gelb und nach einigen Augenblicken entsteht ein voluminöser Niederschlag von Campherchinon. Im Filtrate findet sich Ammonsulfat. Man kann also dem Campherylazoïmid den Stickstoff in zwei Phasen entziehen, von denen jede quantitativ verläuft.

Ein kurzes Reagensglas, welches eine gewogene Menge von Campherylazoïmid enthielt, wurde in eine weithalsige Flasche gestellt, die alkoholisches Kali enthielt. Die Flasche wurde durch einen zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und mit einem mit Wasser gefüllten Nitrometer in Verbindung gebracht. Der Überdruck in der Flasche wurde durch die zweite Durchbohrung, die mit einem Quetschhahn verschlossen war, ausgeglichen. Darauf wurde der Hahn des Nitrometers geöffnet und das Reagensglas umgekippt. Sofort zersetzte sich das Azoïmid und nach einiger Zeit wurde das Volumen Stickstoff abgelesen.

0,3045 gr gab 39,6 cc Stickstoff bei 23° u. 762 mm; N = 14,62 %
0,0357 » » 43,3 » » » 23° » 762 » N = 14,50 %
$C_{10}H_{15}ON_3$ verlangt für $^2/_3$ N = 14,51 %

Um die Menge des Stickstoffes zu bestimmen, die in der zweiten Phase weggeht, wurde eine gewogene Menge des Campherylazoïmides in reinem Äther gelöst und in einem kleinen Scheidetrichter über 50 % Natronlauge schwimmen gelassen. Darauf wurden einige Tropfen Alkohol hinzugegeben, worauf sofort die Zersetzung anfing. Sowie sie beendet war, wurde die Natronlauge abgelassen und mit Wasser nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei die farblose Lösung sofort gelb

wurde. Die saure Lösung wurde zur Trockene verdampft und das Ammonium in das Platindoppelsalz verwandelt.

0,5213 gr gab 0,2380 gr Pt; N = 6,58 %
0,3472 » » 0,1689 » » N = 7,01 %
$C_{10}H_{15}ON_3$ verlangt für $^N/_3$ = 7,25 %

Die Ätherlösung schied beim Verdunsten Campherchinon aus.

Aus diesen Experimenten geht unzweifelhaft hervor, dass α-Iminocampher vorliegt, aber es gelingt nicht, die Verbindung rein zu isolieren, da sie äusserst unbeständig gegen Säuren ist und von Luft rasch oxydiert wird. Die Substanz kann leicht folgendermassen isoliert werden: 2—3 gr Camphérylazoïmid werden in reinem Äther gelöst und mit wenig 50 % Kalilauge unterschichtet. Darauf werden einige Tropfen Alkohol hinzugegeben, bis die Reaktion einsetzt. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat filtriert man die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter und verdampft den Äther rasch. Fügt man nun Wasser zu dem alkoholischen Rückstande, so fällt der α-Iminocampher kristallin aus und ist im ersten Augenblicke farblos. In wenigen Minuten aber wird er gelb und manchmal zersetzt er sich unter starker Wärmeentwicklung und Aufblähen. Die Substanz ist zuerst bröcklig, wird aber bald schmierig und klebrig. Der Schmelzpunkt ist sehr unbestimmt. Ein fast farbloses Produkt schmolz zwischen 50° und 60°. Nach kurzer Zeit aber steigt der Schmelzpunkt auf 120—130°, wo er im allgemeinen stehen bleibt.

Eine Probe wurde sofort nach der Isolierung analysiert und dann noch zweimal mit je einem Tag Intervall.

0,1804 gr gab 0,4554 gr CO_2 und 0,1528 gr H_2O; C = 68,84;
H = 9,41 %
0,1553 gr gab 0,3883 gr CO_2 und 0,1295 gr H_2O; C = 68,19;
H = 9,26 %

0,1782 gr gab 0,4300 gr CO_2 und 0,1443 gr H_2O; C = 66,94;
H = 9,26 %

$C_{10}H_{15}ON$ verlangt: C = 72,72; H = 9,02 %
$C_{10}H_{15}O_2N$ » C = 66,30; H = 8,28 %

Die rasche Zersetzung beruht demnach auf Sauerstoffaufnahme. Ein stark gelbes Produkt, das wie Campherchinon aussah, enthielt 7,74 % Stickstoff, während dem $C_{10}H_{15}O_2N$ 7,73 % verlangt.

Ferrichlorid erzeugt in ätherischer Lösung eine tiefbraune Färbung mit Iminocampher, und sofort darauf fällt Eisenhydroxyd und Campherchinon aus.

Das optische Drehvermögen wurde auf folgende Art bestimmt: Eine gewogene Menge von Camphery lazoïmid wurde in Petroläther gelöst und mit alkoholischem Kali zersetzt. Diese Lösung wurde auf ein gemessenes Volumen gebracht und untersucht. 0,7984 gr Campherylazoïmid wurden auf diese Weise in Iminocampher übergeführt und auf 50 cc gebracht. α_D 2° 30′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 91,5°. Ein Versuch, die frisch bereitete, feste Substanz abzuwägen, misslang, da plötzlich weisse Dämpfe entwickelt wurden und die Substanz sich stark erhitzte. Bei einem zweiten Versuche wurde 0,4154 gr in 25 cc absolutem Alkohol gelöst. α_D 2° 35′ im 2 dm Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 77,8°.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Wenn eine Lösung von α-Iminocampher in Äther mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt wird, so erhitzt sich die Lösung beträchtlich. Der Äther scheidet beim Verdunsten α-Camphernitrilsäure aus. F. P. 148°. Die Substanz ist identisch mit α-Camphernitrilsäure aus Isonitrosocampher und erniedrigte den Schmelzpunkt der letzteren nicht.

0,1737 gr gab 0,4221 gr CO_2 und 0,1355 gr H_2O; C = 66,26;
H = 8,66 %

$C_{10}H_{15}O_2N$ verlangt: C = 66,29; H = 8,28 %

Es wurde gehofft, dass das intermediäre Stadium in dieser Reaktion gefasst werden könne, indem der Iminocampher in wässeriger Suspension mit Luft geschüttelt wurde. Nach einer Woche wurde die Substanz abfiltriert und getrocknet. Sie stellte ein gelbes Pulver dar, welches Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silberoxyd nicht reduzierte. Alkalien setzten Ammoniak in Freiheit. Die gelbe Substanz enthielt 4 % Stickstoff, aber es gelang nicht, das «farblose Benzoylderivat von Isonitrosocampher» zu isolieren, indem in Pyridin mit Benzoylchlorid nur α-Camphernitrilsäure entstand.

Bornylcarbiminocampher.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17} \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

F. P. 205°

2 gr Camperylazoïmid wurden in Petroläther in den α-Iminocampher übergeführt, wie schon beschrieben. Die filtrierte Lösung wurde mit 1,8 gr Bornylcarbimid in 10 cc Petroläther gemischt, wobei scheinbar gar keine Reaktion eintrat. Die Lösung wurde im Excicator stehen gelassen. Nach einer Stunde fingen kleine, weisse Nadeln an sich auszuscheiden und nach 12 Stunden war die ganze Lösung zu einem Kristallkuchen erstarrt. Es wurden 3,2 gr Substanz in feinen, hellgelben Nädelchen erhalten, die mit Petroläther gewaschen wurden. Bei ungefähr 190° werden die Nadeln hellgelb wie Campherchinon und zersetzen sich heftig bei 205°.

0,1319 gr gab 0,3534 gr CO_2 und 0,1144 gr H_2O; C = 73,07; H = 9,63 %

0,1868 gr gab 13,8 cc Stickstoff bei 765 mm u. 24°; N = 8,34 %

$C_{21}H_{32}O_2N_2$ verlangt: C = 73,25; H = 9,30; N = 8,14 %

Folgende Bestimmungen des optischen Drehvermögens wurden in je 25 cc Lösungsmittel im 2 dm Rohr vorgenommen:

0,3332 gr	gab	α_D 4° 6′	in	Chloroform,	woraus	$[\alpha]_D$ 153,8°
0,2988 »	»	α_D 3° 9′	»	Benzol,	»	$[\alpha]_D$ 131,8°
0,3513 »	»	α_D 3° 24′	»	Aceton,	»	$[\alpha]_D$ 121,0°
0,2318 »	»	α_D 2° 1′	»	Alkohol,	»	$[\alpha]_D$ 108,7°

Die Substanz löst sich leicht in den vorhergehenden Lösungsmitteln; Petroläther löst nur mässig in der Wärme und scheidet seidenglänzende Nädelchen aus. Heisser Alkohol löst leicht und die konzentrierte Lösung lässt blassgelbe Prismen auskristallisieren. Die Substanz ist fast farblos im reflektierten Lichte; sie lässt aber gelbes Licht durch. Lösungen sind stark pikringelb gefärbt. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure, so verschwindet die Farbe sofort, entsteht aber wieder in verstärktem Masse beim Kochen. Wird jetzt abgekühlt, dann scheidet sich Campherchinon aus, wenn nicht zu verdünnt gearbeitet wurde.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Campheryl-ψ-semicarbazid in Essigsäure.

Wenn die schwach essigsaure Lösung des Campheryl-ψ-semicarbazides, so wie sie durch Reduktion der Nitrosoverbindung erhalten wird, langsam mit Natriumnitrit versetzt wird, so entweicht sofort Gas und ein weisser, kristalliner Niederschlag entsteht. Die Verbindung wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der glänzenden, weissen Nadeln war 194°, also 6° höher als der des Campheryl-ψ-carbamides, was dem Umstande zugeschrieben werden muss, dass die bei 188° schmelzende Verbindung noch Spuren des normalen Harnstoffes enthielt. Die Nitrosoverbindung ist identisch mit der schon beschriebenen. F. P. 158°.

Das Gas, welches entweicht, wurde über Kalilauge aufgefangen. Ein glimmender Spahn entzündete sich sofort wie in Sauerstoff, und Wasser absorbierte das Gas nach 12 Stunden

vollständig. Daher liegt Stickoxydul, N_2O, vor. Trotzdem gegen das Ende der Reaktion Stickoxyd entwich, so entstand aus dem Campheryl-ψ-carbamid doch keine Nitrosoverbindung. Die Essigsäure ist demnach zu schwach, um die Bildung der Nitrosoverbindung zu bewirken.

Um zu sehen, ob die Entwicklung des Stickoxydules quantitativ verläuft, wurde eine essigsaure, gemessene Lösung des Campheryl-ψ-semicarbazides in einem geschlossenen Gefässe, das mit einem Nitrometer verbunden war, mit Natriumnitrit zersetzt und das Gas gemessen. Die gleiche Menge von Lösung wurde mit Benzaldehyd erwärmt und das ausgefällte Semicarbazon in einem Goochtiegel gewogen, nachdem es zuerst mit lauem Petroläther gewaschen worden war, um die Benzoësäure auszuwaschen.

10 cc gab 0,3970 gr Benzal-ψ-semicarbazon. Äquivalent 1,78 gr pro Liter. 10 cc gab 32,4 cc Stickoxydul bei 762 mm und 24^0 Äquivalent 1,82 gr pro Liter.

Die Übereinstimmung ist nahe genug, um daraus den Schluss zu ziehen, dass aller Stickstoff, der verwertbar ist, in der Form von Stickoxydul weggeht.

α-Camphylharnstoff und α-Camphylisocyanat.

Campheroxim.

100 gr Campher wurden in einem halben Liter Alkohol gelöst und in einem Zweiliterkolben mit 100 gr feingepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Zu der Lösung wurden 100 gr gepulvertes Natriumhydroxyd gegeben und zwei Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein grosser Teil des Campheroximes kristallin ausschied. Die Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert,

das weisse, kristalline Pulver abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute quantitativ.

α-Campholenonitril.

Ein Teil Campheroxim wird in einem geräumigen Kolben und aufgesetztem Rückflusskühler mit drei Teilen 25 % Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das kristallinische Pulver verschwindet rasch und das α-Campholenonitril scheidet sich als süsspfeffermünzähnlich riechendes Öl an der Oberfläche aus. Man trennt im Scheidetrichter und extrahiert die Lösung zweimal mit Äther. Ausbeute 230 gr Nitril aus 280 gr Campheroxim.

α-Camphylamin.

50 gr α-Campholenonitril werden in 300 cc absolutem Alkohol gelöst und unter Rückflusskühlung 50 gr Natrium in Stücken von 1 gr hinzugegeben. Man lässt die Flüssigkeit sich bis zum lebhaften Sieden erhitzen und reguliert das Hinzugeben des Natriums derart, dass die Flüssigkeit möglichst heiss bleibt, weil dann die Reduktion glatt verläuft.

Sowie alles Natrium verschwunden ist, säuert man, unter sorgfältiger Kühlung, mit konzentrierter Salzsäure an und destilliert die stark saure Lösung mit Dampf. Mit dem Alkohol geht zuerst eine kleine Menge unverändertes Nitril über und dann eine geringe Quantität α-Campholensäureamid (0,5 bis 0,8 gr), von der Verseifung des Nitriles mit alkoholischem Natron herrührend. Man soll nicht zu lange destillieren, weil das Chlorhydrat des α-Camphylamines beträchtlich dampfflüchtig ist.

Sowie das Destillat klar übergeht, wird mit festem Natron stark alkalisch gemacht und die Base mit Dampf übergetrieben. Das Destillat wird mit 300 gr festem Kali versetzt und zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers mit festem

Kali und Abdestillieren hinterbleibt die Base als dickes, stark lichtbrechendes, unangenehm basisch riechendes Öl. Siedepunkt 198—200°. Ausbeute von 100 gr Nitril 90—95 gr α-Camphylamin.

α-Camphylharnstoff.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \qquad \searrow \\ | \qquad\quad > C \cdot (CH_3)_2 \\ | \qquad \nearrow \\ CH = C \cdot CH_3 \end{array} \qquad F.\ P.\ 109-110^0$$

50 gr α-Camphylamin wurden in 1,7 Liter Wasser, welches 75 cc konzentrierte Salzsäure enthielt, gelöst. Zu dieser klaren, farblosen Lösung wurden 100 gr Kaliumcyanat gegeben und stehen gelassen. Nach einer halben Stunde schied sich ein öliger, farbloser Niederschlag aus und etwas Cyansäure entwich fortwährend. Nach einer Stunde erstarrte das Öl zu verfilzten Nadeln, und nach vier Stunden war der ganze Gefässinhalt infolge der starken Ausscheidung von α-Camphylharnstoff erstarrt. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert und ausgewaschen. Ausbeute 50 gr Harnstoff.

Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol zur Konstanz umkristallisiert. F. P. 109—110°. Aus Benzol F. P. 106°, ohne Zersetzung.

0,1011 gr gab 0,2492 gr CO_2 und 0,0949 gr H_2O; C = 67,22; H = 10,43 %

$C_{11}H_{20}O \cdot N_2$ verlangt: C = 67,34; H = 10,20 %

Die Verbindung ist spielend löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton; unlöslich in Petroläther. Benzol löst die trockene Substanz glatt auf und im nächsten Augenblicke entsteht eine gelatinöse Masse, die sich im Laufe von 1—2 Tagen zu einem harten, federleichten Kristallkuchen verwandelt. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige der Camphérylcarbamide und ist der Aufnahme von Kristallbenzol zuzuschreiben.

α-Camphylisocyanat.

25 gr α-Camphylharnstoff wurden in 400 cc Wasser, das 60 cc Salzsäure (spez. Gew. 1,16) enthielt, suspendiert, wobei fast alles in Lösung ging. Zu dieser Lösung wurden ohne Kühlung langsam 15 gr Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren hinzugegeben. Die Lösung wurde tiefblaugrün, wahrscheinlich infolge einer gebildeten Nitrosoverbindung, die sich aber rasch zersetzt. Nach einer Stunde war die Lösung farblos, und ein hellgelbes Öl hatte sich an der Oberfläche ausgeschieden. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl von äusserst durchdringendem, unangenehmem, zu Tränen reizendem Geruch, der die unangenehmen Eigenschaften des Bornylisocyanates und des Campherylisocyanates bei weitem übertrifft.

Beim Versuche, die Substanz zu destillieren, trat bei ca. 70° plötzliches Aufschäumen ein, und das Öl wurde zum Kolben herausgeschleudert; der Rückstand bestand aus einer teerigen Masse.

Daher wurde das nächste Mal das Camphylisocyanat mit Dampf destilliert. Ungefähr die Hälfte ging als farbloses Öl über, während dem der Rest in s.-Dicamphylcarbamid übergeführt wurde. Das Öl wurde mit Äther extrahiert und im Excicator trocknen gelassen; dabei verharzte es jedoch in wenigen Tagen, so dass die Analysen 1—2 % zu tief für Kohlenstoff ausfielen. Ich musste mich deshalb begnügen, einige charakteristische Derivate des α-Camphylisocyanates herzustellen, welche seine Natur ausser Frage stellen.

s.-Piperidyl-α-Camphylharnstoff.

$C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot N : C_5H_{11}$. F. P. 118°

2 gr Camphylisocyanat wurden in 10 cc Benzol gelöst und mit 1,5 gr Piperidin in 10 cc desselben Lösungsmittels

gemischt. Sofort erhitzte sich die Mischung zum Sieden und beim Verdünnen mit Petroläther schied sich ein brauner Teer aus. Dieser wurde so lange mit verdünntem Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, bis alles Piperidin und Teer entfernt war. Durch häufiges Umkristallisieren erhielt ich eine kleine Menge (0,1 gr) der Verbindung in langen, glänzenden Nadeln, die bei 118° unscharf, aber konstant schmolzen.

0,0884 gr gab 0,2344 gr CO_2 und 0,0848 gr H_2O; C = 72,32; H = 10,66 %

$C_{16}H_{28}ON_2$ verlangt: C = 72,72; H = 10,60 %

Die Substanz ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, und nur wenig in Benzol.

s.-Phenyl-α-Camphylharnstoff.

$C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. P. 120—121°

2 gr Anilin wurden in 20 cc Benzol gelöst und mit 2 gr α-Camphylisocyanat in 10 cc Benzol gemischt, wobei nur eine minimale Erwärmung eintrat. Nach 24 Stunden schieden sich lange, glänzende Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol zur Konstanz umkristallisiert wurden. F. P. 120—121°, ohne Zersetzung.

0,1141 gr gab 0,3129 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O; C = 74,79; H = 9,15 %

$C_{17}H_{24}ON_2$ verlangt: C = 75,00; H = 8,83 %

Die Löslichkeit ist genau wie bei dem Piperidylderivat.

s.-α-Camphyl-p.-Methylphenylharnstoff.

$C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F. P. 135°

3 gr Camphylisocyanat wurden in 10 cc Benzol gelöst und mit 2,5 gr p.-Toluidin in 20 cc Benzol gemischt. Die Lösung erwärmte sich gar nicht. Nach zwei Stunden wurden

20 cc Petroläther hinzugefügt, und nach 24 Stunden schied sich die gebildete Verbindung in langen, feinen Nadeln aus, die aus Benzol plus Ligroïn, und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. F. P. 135°, scharf, ohne Zersetzung.

0,1596 gr gab 0,4406 gr CO_2 und 0,1327 gr H_2O; C = 75,29; H = 9,24 %

$C_{18}H_{26}ON_2$ verlangt: C = 75,52; H = 9,09 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; unlöslich in Petroläther, wenig in Ligroïn.

s.-Dicamphylcarbamid.

$(C_{10}H_{17}NH)_2 : CO$. F. P. 153—154°

Der schmierige, braune Rückstand, der bei der Dampfdestillation des α-Camphylisocyanates im Destillierkolben zurückblieb, wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge gekocht, um alles Isocyanat zu zersetzen. Die Substanz wurde dann fünfmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zuletzt in feinen, glänzenden Nädelchen erhalten, die bei 153—154° ohne Zersetzung unscharf schmolzen.

0,1035 gr gab 0,2888 gr CO_2 und 0,1006 gr H_2O; C = 76,09; H = 10,80 %

$C_{21}H_{36}O \cdot N_2$ verlangt: C = 75,91; H = 10,84 %

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

Alle Versuche, die zersetzliche Nitrosoverbindung zu isolieren, die sich bei der Darstellung des Isocyanates bildet, misslangen. Das Carbamid wurde in Eisessig mit Amylnitrit behandelt, in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure und verdünnter Salzsäure versetzt und mit einer Kältemischung auf — 12° gekühlt. Es entstand unter Blaufärbung das Isocyanat. Verdünnte Essigsäure und Natriumnitrit wirkten gar nicht ein, obschon massenhaft Stickoxyd entwich, und auch

bei Anwendung der theoretischen Säuremenge bei bester Kühlung entstand als ausschliessliches Produkt nur Isocyanat, wobei die blaue Färbung allerdings längere Zeit anhielt.

Die Versuche, den α-Camphylharnstoff in den Pseudo-Harnstoff überzuführen, wurden mit konzentrierter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure und Ameisensäure ausgeführt. Beim Kochen des Harnstoffes mit diesen Säuren wird er einfach mehr oder weniger rasch hydrolysiert, und in der Lösung fand sich jedesmal unveränderter Harnstoff und Camphylamin, welches jeweils durch die Überführung in den α-Camphylharnstoff identifiziert wurde.





